# ZEITSCHRIFT

FÜR

# KRYSTALLOGRAPHIE

UND

### MINERALOGIE

UNTER MITWIRKUNG

ZAHLREICHER FACHGENOSSEN DES IN- UND AUSLANDES

HERAUSGEGEBEN

VON

P. GROTH UND E. KAISER

VIERUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT 210 FIGUREN IM TEXT UND 13 LITHOGR. TAFELI

#### LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1915

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT CORPORATION JOHNSON REPRINT

Berkeley Square House, London, W. 1

1 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation
Printed in Germany
Lessing-Druckerei Wiesbaden

### Inhaltsverzeichnis des vierundfünfzigsten Bandes.

	Heft I. (Geschlossen am 22. März 1914.)	eite
I.	W. E. Ford, Beiträge zur optischen Kenntnis der Hornblenden. Mit 11 Text-	
	figuren	1
II.	E. v. Fedorow, der einfachste Gang der krystallographischen Beschreibung.	
	Hierzu 3 Textfiguren und 5 Diagramme Tafel I-V	17
III.	E. v. Fedorow, das stereographische Netz als das Diagramm der Kegel.	
	Hierzu Tafel VI	46
	E. v. Fedorow, neue krystallographische Projektionen. Mit 1 Textfigur.	53
V.	G. Wulff, Apparatur zur Krystallröntgenogrammetrie. Mit 2 Textfiguren	59
VI.	P. Groth, über die theoretische und experimentelle Erforschung der Krystall-	
	struktur. Hierzu das Stereophotogramm Tafel VII	65
VII.	Auszüge	
	1. W. H. Emmons, der Einfluß von Manganverbindungen bei der	
	oberflächlichen Umwandlung und sekundären Anreicherung der	
	Goldlagerstätten	74
	2. O. A. Derby, Spekulationen über die Genesis des Diamanten	74
	3. S. Kôxu, vorläufiger Bericht über einige Eruptivgesteine Japans. IV.	74
	4. A. F. Rogers, Korundsyenit von Montana	75
	tätigkeit	75
	6. E. H. Kraus, eine neue Jollysche Wage	75
	7. O. Veatsch, Graphit in Quarzadern	75
	8. A. F. Rogers, eine neue Wage zur spez. Gewichtsbestimmung	75
	9. F. B. Laney, über die Beziehungen zwischen Kupferglanz und Bunt-	,,,
	kupfererz in den Kupfererzen des Virgilina-Distrikts, Nord-Carolina	
	und Virginia	76
	10. F. A. Canfield, Thomsonit von New Jersey	76
	11. A. F. Rogers, eine neue Synthese und ein neues Vorkommen von	
	Covellin	76
	12. E. S. Bastin, Geologie der Pegmatite und vergesellschafteter Ge-	
	steine von Maine	76
	13. W. H. Weed, Kupferlager der Appalachian States	77
	14. J. D. Irving und H. Bancroft, Geologie der Erzlager in der Nähe	
	von Lake City, Colorado	77
	15. A. S. Eeakle, Neocolemanit, eine Varietät von Colemanit und Howlit	
	von Lang, Los Angeles County, Californien	77
	16. R. A. A. Johnston, Hexahydrit, ein neues Mineral	78

1	7. R. A. A. Johnston, Awaruit, Almandin und Magnetit	79
	8. F. K. Cameron und W. J. Mc Canghey, über Apatit und Spodiosit	79
	9. H. O. Hofman und C. Y. Wen, Bildungswärmen einiger Ferrokalium-	
	silicate	80
2	20. N. Preus, ein neues Mineral und eine neue Quelle für Kaliumsulfat	80
2	11. O. C. Farrington, Zusammenstellung von Analysen und darauf	
	gegründete Klassifikation der Meteorsteine	
	2. A. P. Brown, über Hämoglobinkrystalle. Mit 3 Textfiguren	81
	3. John Eyerman, über die Mineralien Pennsylvaniens	96
	4. E. Tacconi, mineralogische Notizen	100
2	5. E. Clerici, über die Reibung der Flüssigkeiten, welche zur mecha-	100
6	nischen Trennung der Mineralien dienen	102
2	(Alghero)	109
9	7. M. Padoa, über das Dekacyklen und seine angebliche Eigenschaft,	104
_	den Graphit aufzulösen	103
2	8. G. Bruni und D. Meneghini, Bildung von festen Lösungen zwi-	200
	schen Metallen durch Diffusion im festen Zustande	103
2	9. A. Rosati, krystallographische Untersuchung des Kalium-p-oxy-	
	benzoat	
	0. F. Zambonini, Baddeleyit und Pyrrhit vom Monte Somma	104
3	1. F. Zambonini, über die Anwendbarkeit des Uran- und Bleigehaltes	
	einiger Mineralien auf die Bestimmung des Alters der ste ent-	
0	haltenden Gesteine	
	2. F. Millosevich, neue Formen des elbaner Berylls	106
ð	3. A. Rosati, vorläufige krystallographische Beobachtungen an Ceriumselenat-Tetrahydrat	107
ą	4. U. Panichi, über den Topas der Insel Elba	
	5. U. Panichi, über das Mineralvorkommen von Tiriolo (Provinz	101
	Catanzaro)	108
3	6. U. Panichi, Molybdänglanz und andere Mineralien von Bivongi	
	und Pazzano (Provinz Reggio Calabria)	109
3	7. A. Rosati, krystallographische Untersuchung des p-Tolylisosuccin-	
	aminsäureäthylesters	110
3	8. G. Bruni und D. Meneghini, Bildung fester Lösungen durch Dif-	
0	fusion im festen Zustande	110
3	9. W. W. Nikitin, einige neue Apparate und Methoden der universal-	440
A	optischen Untersuchung	
	1. D. N. Artemjew, über Wachstum der Krystalle, die in Form von	110
x	Kugeln ausgeschnitten sind	111
4	2. E. von Fedorow, die Experimente, durch welche die Verschiedenheit	111
	in der Löslichkeit festgestellt wird	112
	Heft II. (Geschlossen am 2. Mai 1914.)	
	ouza-Brandão, über die Becke-Wright'sche Streitfrage. Mit 4 Text-	
	90	113
	Böggild, Ussingit, ein neues Mineral von Kangerdluarsuk. Hierzu	100
Tare	VIII und 1 Textfigur	120

		Seite
X.	Rudolf Scharizer, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und	
	der Genese der natürlichen Ferrisulfate IX. Mit 21 Textfiguren	127
XI.	A. Johnsen, das Raumgitter des Kalkspates. Mit 4 Textfiguren	
	Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.	
	1. E. v. Fedorow, die erste experimentelle Feststellung eines asy-	
	morphen regelmäßigen Punktsystems. Mit 2 Textfiguren	163
	2. Franz Angel, die Mineralien der Sphärosiderite von Nürschan	
	(Böhmen). Mit 1 Textfigur	166
	3. C. Leiss, Lampe für homogenes Licht. Mit 1 Textfigur	
	4. H. Laubmann und H. Steinmetz, über Apatit und Topas vom	
	Epprechtstein im Fichtelgebirge. Mit 2 Textfiguren	168
XIII.	Ausziige.	
	1. D. N. Artemjew, einige Versuche mit Krystallen, die in Form von	
	Kugeln ausgeschnitten sind	170
	2. E. v. Fedorow, Vervollkommnung des Kriteriums der richtigen	
	Aufstellung der Krystalle	
	3. Derselbe, Abbildung der Krystallstruktur durch Vektorialkreise.	
	4. Derselbe, Notiz über eine Eigenschaft der stereographischen Projektion	
	5. W. W. Nikitin, Bestimmung der Größe der Doppelbrechung	
	6. E. v. Fedorow, Versuche der Krystallisation zwischen zwei Sphären	173
	7. Derselbe, die Verschiebung der gewöhnlichen und der polaren	
	Raumgitter	
	8. D. N. Artemjew, Krystallisation einer Kugel von K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 9. Derselbe, Methode der Berechnung vom einfachsten Symbol der	114
	Fläche mit bestimmter Genauigkeit	174
	10. W. J. Sokolow und D. N. Artemjew, direkte tabellarische Ablesung	714
	der Netzdichtigkeiten der Krystallflächen. Nebst Ergänzungs-	
	bemerkungen von E. v. Fedorow	175
	11. D. N. Artemjew, Berechnung der sphärischen Koordinaten der Kry-	1.0
	stallflächen nach der Verschiebung	175
	12. E. v. Fedorow, einige Formeln, die sich auf das System der zonalen	A.
	Berechnung beziehen	175
	13. Derselbe, Ausdruck der doppelten Transformation der Symbole	
	14. O. H. Erdmannsdörffer, die devonischen Eruptivgesteine und Tuffe	
	bei Harzburg und ihre Umwandlung im Kontakthof des Brocken-	
	massivs	176
	Derselbe, petrographische Mitteilungen aus dem Harz. I. Über	
	Bronzitfels im Radautal	176
	Derselbe, über Bau und Bildungsweise des Brockenmassivs	176
	Derselbe, petrographische Mitteilungen aus dem Harz. II. Bei-	
	träge zur chemisch-petrographischen Kenntnis des Brockenmassivs	176
	Derselbe, petrographische Mitteilungen aus dem Harz. III. Über	
	Resorptionserscheinungen an Einschlüssen von Tonschieferhorn-	
		176
	Derselbe, petrographische Mitteilungen aus dem Harz. V. Über	
	Andalusit führende Granite und Porphyroide vom Ostrande des	450
	Brockenmassivs	176
	Derselbe, der Eckergneiss im Harz. Ein Beitrag zur Kenntnis der	
	Kontaktmetamorphose und der Entstehungsweise krystalliner	176
	acqueter.	1 (1)

		seite
	O. H. Erdmannsdörffer, die Einschlüsse des Brockengranits	176
	Derselbe, Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte von Preu-	
	Ben. Lieferung 100. Blatt Harzburg	176
15.	Derselbe, über Vertreter der Essexit-Theralithreihe unter den dia-	
	basartigen Gesteinen der deutschen Mittelgebirge	179
	Derselbe, petrographische Mitteilungen aus dem Harz. IV. Die	
	silurischen Diabase des Bruchberg-Ackerzuges	179
	Derselbe, über die systematische Stellung der Harzer Keratophyre	179
16	M. Löw, über einen Pyrit von Bosnien	180
	Derselbe, Bournonit von Oradna	
	Derselbe, einige seltene Mineralien aus den Gruben von Vaskö,	100
10.	Komitat Krassó-Szörény	180
10	B. Mauritz, die Zeolithe des Gabbro vom Juc-Bache bei Szvinica,	100
19.		101
00	Komitat Krassó-Szörény, Ungarn	
	Al. Vendl, Analyse eines Stilbits und Chabasits aus Ungarn	
21.	Derselbe, über die Sande des Tarim-Beckens	182
22.	B. v. Horváth, die chemische Konstitution der Beauxite des Komi-	
	tat Bihar	
	K. Papp, die Manganerzlagerstätten bei Godinesd im Komitat Hunyad	
	K. Neubauer, Daten zur Kenntnis der Silikatschmelzlösungen	184
25.	K. Emszt und P. Rozlozsnik, Beiträge zur Kenntnis der Basalt-	
	gesteine des Medvesgebirges	185
	L. Loczka +, chemische Analyse des Pyrargyrits von Nagybánya	185
27.	G. Toborffy, Diopside von Vaskö in krystallographischer und op-	
	tischer Beziehung	185
28.	E. Balogh, die bituminösen Kalke und ihre Mineralien aus der Um-	
	gebung von Kolozsvár, Kajántó und Torda	186
29.	B. Jezek und A. Simek, über krystallisiertes Ferriorthoarseniat	
	V. Rosický, über die Beziehung der Dichte zu den Lichtbrechungs-	
	exponenten	189
31.	B. Ježek, Whewellit vom Bruch bei Dux	
	F. Slavík, über die Morphologie des Samsonites	
33	St. Kreutz, piëzooptisches Verhalten von Salmiak	105
	W. Jakób und St. Tolloczko, chemische Analyse des Thorianits	100
04.	von Ceylon	100
25	St. J. Thugutt, über den Metanatrolith	
	Derselbe, über eine neue mikrochemische Reaktion des Calcits.	197
51,	Derselbe, über Ittnerit und Skolopsit im Lichte mikrochemischer	
00	Forschungen	
	Derselbe, über ein neues Vorkommen des metameren Nathroliths.	198
39.	Derselbe, über den Zeagonit im Lichte der mikrochemischen For-	
	schungen	198
40.	Derselbe, ein Beitrag zur Mikrochemie der Dolomite der Kielce-	
	Sandomierz-Höhe	198
41.	J. M. Carballo, über ein Vorkommen von Quecksilber zu Picos	
	de Europa in der Provinz Santander	199
42.	N. Font y Sagué, der Dysodil von Castellar del Riu	200
43.	S. Calderon, über Absorption und Verlust des Wassers beim Gyps	200
44.	A. Rosati, Beitrag zum krystallographischen Studium des vesu-	
	vischen Idokras	201

	Inhaltsverzeichnis des vierundfünfzigsten Bandes.	VII
	45. G. Lincio, über einen eisenhaltigen Dolomit aus dem Simplon-	Seite
	tunnel	201
	46. Derselbe, über ein neues Zwillingsgesetz des Calcit	
	48. C. Gastaldi, über die chemische Zusammensetzung des Goldschmidtit	
	49. S. di Franco, über die hornblendehaltigen Laven des Aetnas	
	50. E. Manasse, über die chemische Zusammensetzung einiger Mine-	
	ralien der Cloritoidgruppe	
	51. Derselbe, Identität des sogenannten Ihleit von Elba mit dem Co-	
	piapit	
	out 2010000, that things tobachisons minerated	200
*****	Heft III u. IV. (Geschlössen am 4. Juni 1914.)	
XIV.	W. F. Hillebrand, H. E. Mervin und Fred E. Wright, Hewettit, Meta-	
XV.	hewettit und Pascoit, drei Calciumhydrovanadate. Mit 2 Textfiguren R. Scharizer, die Krystallgestalt der Verbindung H <sub>10</sub> Tl <sub>2</sub> B <sub>12</sub> O <sub>24</sub> . Mit	
42.7.	5 Textfiguren	
XVI.	L. M. Borgström, die chemische Zusammensetzung der Skapolithe. Mit	
	2 Textfiguren	238
XVII.	A. Schubnikow, über den Einfluß der Temperaturschwankungen auf die	001
V X7TTT	Bildung der Krystalle. Mit 5 Textfiguren	261
Z 4 111.	äußerer Symmetrie der Krystalle	267
XIX.	F. Stöber, über einige neue krystallographische Apparate. Hierzu 14 Text-	20.
	figuren und Tafel IX	273
XX.	W. Schnorr, über die Auflösung von Chlornatriumkrystallen in harn-	,
VVI	stoffhaltigen Lösungen. Hierzu 20 Textfiguren und Tafel X E. Dittler, weitere Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits.	289
ΔΔ1.	Mit 1 Textfigur	332
XXII.	A. Stefl, krystallographische Untersuchungen der Bernsteinsäure, ihrer	002
	Homologen und Derivate. Mit 49 Textfiguren	343
XXIII.	Auszüge.	
	1. E. Tacconi, die Kalksteine und die Calciphyri von Cantoglia im	900
	Tocethal	900
	Solfatara von Pozzuoli	389
	3. A. Pelloux, Beiträge zur Beschreibung des sardinischen Anglesit.	
	1. Anglesit von Monte Scorra, Masua und San Giovanni d'Iglesias	
	4. R. Panebianco, der Isogonismus	389
	5. Derseibe, Schlußfolgerungen, welche dem Theorem Le Chatelier's widersprechen	200
	6. L. Colomba, einige Versuche über die Struktur des Leucits	
	7. A. Brunner, Vorkommen von Sulfaten in den Phylliten, in der	340
	Nähe des Sonnenburgtunnels (Brennerbahn)	390
	8. H. Panebianco, Breunnerit in einem Effusivgestein der Euganeen	390
	9. E. Tacconi, künstlicher Eisenrhodonit in den Schlacken von Porto	000
	Ferrajo (Insel Elba)	592
	Insel Elba	392

		Seite
11.	U. Panichi, Muthmann'scher Schwefel auf der Insel Vulcano be-	202
	obachtet	000
12.	V. v. Lang, Lage der Absorptionsaxen im Axinit	394
13.	C. Doelter und H. Sirk, über den verschiedenen Einfluß der a-, \beta-	
	und y-Strahlen auf die Farben fester Körper	394
14	F. Berwerth und H. Tammann, über die natürliche und künstliche	
11.	Brandzone der Meteoreisen und das Verhalten der Neumann-	
	schen Linien« im erhitzten Kamazit	395
45	C. Doelter, über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten	000
10.	der Diamanten bei hohen Temperaturen	205
- 0	der Diamanten bei nonen Temperaturen	000
16.	Derselbe, die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Mine-	200
	ralien und die Natur der Mineralfärbungen.	290
17.	Derselbe und H. Sirk, die Bestimmung des Absolutrestes der Vis-	
	kosität bei Silikatschmelzen	397
18.	Derselbe, über Gleichgewichte in Silikatschmelzen und über die	
	Bestimmung des Schmelzpunktes des Calciummetasilikates	398
19.	B. Kubart, Corda's Sphärosiderite aus dem Steinkohlenbecken	
	Radnitz-Břaz in Böhmen nebst Bemerkungen über Chorionopteris	
	gleichenioides Corda	398
20.	F. Cornu, der Phonolith-Lakkolith des Marienberg-Steinberges	
	bei Aussig a. d. E	399
21.	F. Kretschmer, über den Chrysoberyll von Marschendorf und seine	
	Begleiter	400
22	Derselbe, zur Kenntnis des Epidot und Albit von Zöptau	400
	E. Dittler, über das Verhalten von Orthoklas zu Andesin und über	100
<b>20.</b>	seine Stabilität in künstlichen Schmelzen	401
94	G. Suida, ein neuer Lötrohrapparat	400
05	C. Hlawatsch, Dumortierit von Weitenegg	400
96	Th. Ohnesorge, Calcitkrystalle aus dem Untersulzbachtale	400
90	C. Doelter, über die Ursachen der Färbung des blauen Steinsalzes	402
20.	F. Berwerth, Meteoreisenstudien	403
29.	A. Kernthaler, chemische Analyse eines Topfsteines von Zöptau	
00	in Mähren	403
30.	Fred. E. Wright, über den Durchgang des Lichtes durch inaktive	
	durchsichtige Krystallplatten mit besonderer Berücksichtigung	
	der Erscheinungen im konvergenten polarisierten Lichte	403
31.	E. Lehmann, Beiträge zur Petrographie des Gebietes am oberen	
	Rio Magdalena	404
32.	H. Mohr, eine geologisch-mineralogische Lokalsammlung im städti-	
	schen Museum in Wiener Neustadt	405
33.	F. Rinne, allgemein gültige Regel zur konoskopischen Bestimmung	
	des Charakters der Doppelbrechung in Dünnschliffen	405
34.	J. E. Hibsch und A. Scheit, die Drusen-Minerale des Leucithasanits	
	vom Eulenberge bei Leitmeritz	405
35.	A. Sigmund, Erzvorkommen im Riebeckitgranit (Forellenstein) von	
	Gloggnitz (N. O.) und neue Mineralfunde am steirischen Erzherg	406
36.	H. Michel, ein neues Zeolithvorkommen im böhmischen Mittel-	
	gebirge	407
37.	R. Koechlin, neue Mineralvorkommnisse von Königswart (Böhmen)	408
38.	F. Katzer, Pöchit, ein Manganeisenerz von Vares in Bosnien	408

	Inhaltsverzeichnis des vierundfünfzigsten Bandes.	IX
		Seite
	R. Görgey, die Zeolithe des Neubauerberges bei Bühmisch-Leipa .	409
40.	C. Hlawatsch, über einige Mineralien der Pegmatitgänge im Gneiß	400
44	von Ebersdorf bei Pöchlarn N. O	409
41.		410
49	keit fester Nichtmetalle	410
44.	peraturen	411
12	P. Kaemmerer, über die Interferenzerscheinungen an Platten op-	311
30,	tisch aktiver, isotroper, durchsichtiger Krystalle im convergenten,	
	polarisierten Lichte	412
44.	F. Paschen, über die Dispersion des Quarzes im Ultrarot	
	E. Liebreich, über die Veränderung der Brechungsexponenten mit	
	der Temperatur im ultraroten Gebiete bei Steinsalz, Sylvin und	
	Fluorit	413
46.	E. Liebreich, über die optischen Temperaturcoeffizienten für Steinsalz,	
	Sylvin und Fluorit im Bereiche der tieferen Temperaturen	
	H. Rubens, über langwellige Reststrahlen des Kalkspates	414
48.	Vsévolod Fréedericksz, Dispersion und Absorption in Chrom und	
	Mangan für das sichtbare und ultraviolette Spektrum	414
49.	O. Reinkober, über Absorption und Reflexion ultraroter Strahlen	44 1
F0	durch Quarz, Turmalin und Diamant	415
ĐŪ.	E. Bose, Experimentalbeitrag zur Schwarmtheorie der anisotropen	417
51	Flüssigkeiten	417
01.	der »krystallinisch-flüssigen Phase von Paraazoxyphenetol«	417
52	G. Vieth, Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes auf krystallinisch-	ALI
02,	flüssige Substanzen	418
53.	H. v. Wartenberg, zur Kenntnis der krystallinen Flüssigkeiten.	
	Bemerkungen zu meiner Arbeit über krystalline Flüssigkeiten	419
54.	Ch. Mauguin, über O. Lehmanns flüssige Krystalle	
55.	O. Lehmann, Structur und Optik großer Krystalltropfen	
	Derselbe, konische Strukturstörungen bei flüssigen Pseudokrystallen	
	Derselbe, über Molekularstructur und Optik großer flüssiger Krystalle	421
	Derselbe, krystallinische und amorphe Flüssigkeiten	
	J. Frank, über die Schmelzwärme von Kolloiden	422
08.	P. Cermak und Hans Schmidt, die thermoëlektrischen Kräfte beim	100
50	Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand	
60	G. Szivessy, über den Voltaeffekt bei Krystallen F. Streintz und A. Wellik, über den Widerstand zwischen Metall	423
00.	und Krystall an ebenen Grundflächen	192
	F. Streintz, der Widerstand zwischen Metall und Krystall	423
61.	J. Königsberger, O. Reichenheim und K. Schilling, Bemerkung zu	140
	der Abhandlung von F. Streintz und A. Wellik, über den Wider-	
	stand zwischen Metall und Krystall an ebenen Grenzflächen	423
62.	A. L. Bernoulli, zur Elektronentheorie der metallischen Mischkrystalle	
	Derselbe, das Gesetz von Babo und die Elektronentheorie der	
	metallischen Mischkrystalle	
	$H.$ $He\beta$ , über die Plastizität des Eisens	
64.	G. v. Hevesy, über den Nachweis der Aktiniumemanation in ak-	
	tiniumhaltigen Mineralien	426

	561	FO
	65. Chr. Ries, der Spannungseffekt am Selen und Antimonit 42	
	Derselbe, die Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens 42	
	66. H. Löwy, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Gesteine 42	
	67. R. Leiser, über elektrische Doppelbrechung der Gase 42	28
	68. A. Cotton, magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten 42	29
	69. P. Weiß, über die rationalen Verhältnisse der magnetischen Mo-	
	mente der Moleküle und das Magneton	9
	70. R. H. Weber, die Magnetisierbarkeit der Oxyd- und Oxydul-Salze	
	der Eisengruppe	19
	71. M. La Rosa, über das Schmelzen des Kohlenstoffes mittels des	
	Joule'schen Effektes	0
	72. O. P. Watts und C. E. Mendenhall, über das Schmelzen von Kohle 43	
	73. M. La Rosa, über das Schmelzen des Kohlenstoffes mittels des	
	Joule'schen Effektes	1
	74. M. v. Pirani und A. R. Meyer, über den Schmelzpunkt des Tantals 43	
	75. K. Vogt, Bestimmung der Umwandlungstemperaturen des Ammo-	
	niumnitrats	1
	76. W. Marckwald und A. S. Russel, über den Radiumgehalt einiger	
	Uranerze	2
	77. E. Bilmann, über Isomerie und Polymorphie	
	78. G. Boëris, Krystallform eines Dibenzoates von Dimethyläthylen-	
	glykol	2
	8.7	
	Heft V. (Geschlossen am 21. Juli 1914.)	
XXIV.	Chase Palmer, Tetranickeltriarsenid (Maucherit) und seine Fähigkeit	
	Silber auszufällen	3
XXV.	F. Stöber, ein neues Zweikreisgoniometer, seine Anwendung und Hilfs-	
	apparate. Hierzu Tafel XI	2
XXVI.	F. von Hauer, Modell zur Erläuterung der Röntgenstrahleninterferenz.	
	Mit 3 Textfiguren	8
XXVII.	O. Grospietsch, Apatit aus dem Magnesitbruch im Sunk (Steiermark).	
	Mit 2 Textfiguren	1
XVIII.	H. Steinmetz, krystallographische Untersuchung einiger Nitroderivate	
	des Benzols. Mit 28 Textfiguren	7
XXIX.	P. Groth, zur Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Kon-	
	stitution und Krystallstruktur	8
XXX.	Auszüge.	
	1. H. Stobbe, Umwandlungen der Allo- und Isozimmtsäuren im Schmelz-	
	fluß und in krystalliner Form.	
	J. Meyer, zur Kenntnis der Isomerie der drei Allozimmtsäuren . 50	
	2. G. Tammann, zur Molekulargewichtsbestimmung krystallisierter Stoffe 50	5
	3. E. Sommerfeldt, zur Frage der Isomorphie von Kalium- und Na-	
	triumverbindungen	6
	4. W. A. Wahl, Beiträge zur Chemie der Meteoriten 50	6
	5. E. Dittler, Beitrag zur Thermochemie der Silikate 500	8
	6. P. Lebedew, Schmelzversuche an einigen Bisilikaten 500	8
	7. E. S. Shepherd, G. A. Rankin und F. E. Wright, vorläufiger Bericht	
	über das ternäre System CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . Eine Untersuchung	
	über die Konstitution der Portlandzementklinker 500	8

		Seite
8.	R. J. Meyer, der Nachweis und die Bestimmung des Thoriums mit	~ ^ ^
^	Jodsäure	509
9.	J. H. Vogt, über Labradoritnorit mit porphyrischen Labradorit-	
40	krystallen, ein Beitrag zur Kenntnis des sgabbroidalen Eutektikums«	509
	W. Biltz und E. Marcus, über Ammonium-Carnallit	510
11.	V. M. Goldschmidt, die Gesetze der Mineralassoziation vom Stand-	
	punkt der Phasenregel	510
12.	M. Chikasnigé, metallographische und photochemische Untersu-	<b></b>
	chungen über das System Schwefel und Tellur	511
13.	E. Baur und F. Becke, über hydrothermale Silikate	511
14.	W. Biltz und E. Marcus, über die Verbreitung von borsauren Salzen	
	in den Kalisalzlagerstätten	512
15.	G. Tammann, die Stabilitätsbedingungen der beiden Krystallarten	*40
-10	des Phenols	512
16.	H. Freundlich, über die Verminderung der Krystallisationsgeschwin-	
4 □	digkeit durch den Zusatz von Fremdstoffen	
	N. N. Nagornow, isomorphe Gemische der p-Dihaloidbenzolderivate	013
18.	D. Vorländer und M. E. Huth, über den Charakter der Doppel-	740
10	brechung flüssiger Krystalle	013
19.	R. Marc, über die Adsorption an Krystallen. 5. Mitteilung: Über	240
20	die Krystallisation aus wässerigen Lösungen	
	G. Tammann, das Zustandsdiagramm des Jodsilbers N. N. Nagornow, S. F. Žemčužny und N. S. Kurnakow, Fließdruck	014
41.		514
99	isomorpher Gemische der p-Dihaloidbenzolderivate	
	R. Marc u. A. Ritzel, über die Faktoren, die den Krystallhabitus bedingen	
	A. Smits und H. L. de Leeuw, experimentelle Bestätigungen der neuen	010
uz.	Theorie der Erscheinung Allotropie	516
25	H. Pick, die innere Reibung krystallinisch-flüssiger Gemische von	010
20.	p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol	516
26	M. Le Blanc und W. Schmandt, über die Krystallisation und Auf-	010
۵0.	lösung in wässeriger Lösung	516
27.	W. Reinders, Studien über die Photohaloide III. Die Absorption	010
	von Farbstoffen, Eiweißkürpern und anderen organischen Verbin-	
	dungen in krystallisiertem Silberchlorid	516
28.	R. Beder, Krystallform des Kupfersalzes des 1-Nitroso-5-methyl-3-pyr-	
	azolidons $(C_4 H_6 O_2 N_3)_2 Cu \cdot 2H_2 O \dots \dots \dots$	517
29.	K. Endell, über die Mikrostruktur einiger Krystallglasuren	
	Derselbe, über selbstleuchtende Farben und Glasuren	
	G. Rühle, über die Verwitterung von Gneiß	
	T. R. Ernest, die Chemie der Kalksandsteine	
	St. J. Thugutt, zur Chemie des Cancrinits	
	H. Laubmann und A. Cathrein, über Cordierit-Pinit vom Düllen-	
	berg im ostbayrischen Grenzgebirge	520
35.	W. Tschirwinsky, zur Frage nach der mineralogischen Natur der	
	russischen Phosphorite	520
36.	G. Lincio, Einschlüsse im Granit von Roccapietra-Bassa Valseria-	
	Italien	521
37.	E. Schürmann, Titaneisen in einem Quarzeinschluß im Basalt des	
	Finkenberges bei Bonn und seine Umwandlung in Titanit	522

			Beite
	38.	G. Zinke, experimentelle Untersuchungen an einigen Metasilikaten	522
	39.	Rudolf Danckers, über Kalkspatkrystalle aus der Gegend von Lim-	F00
		burg a. L.	523
	40.	V. Goldschmidt, über Lichtkreise und Lichtknoten an Krystall-	FQ.4
		kugeln	024
	41.	Klaas Heykes, die Basalte am Westrand der hessischen Senke	FQ-
		zwischen Fritzlar und Wolfhagen	ozo
	42.	Rudolf Bernges, petrographische Beschreibung der Basalte des	E 0.0
	4.0	Langen Berges und seiner Umgebung nördlich von Fritzlar	526
	43.	Karl Schloßmacher, die Eruptivgesteine des Habichtswaldes bei	F00
		Kassel und seiner Vorberge.	920
	44.	Fritz Matthes, die ternären Systeme Chlor-, Brom-, Jodsilber und	507
		Chlor-, Brom-, Jodblei	021
	45.	Paul Fischer, Untersuchungen über Deformationen in einigen mime-	700
	4.0	tischen Krystallen	528
	46.	M. Henglein, krystallographische Beiträge zur Kenntnis der Schwer-	201
		späte des Freiberger Bergreviers	531
	47.	O. Mügge, über die Mikrostruktur des Magnetits und verwandter	
	4.0	Glieder der Spinellgruppe und ihre Beziehungen zum Eisenoxyd	532
	48.	Hermann Brand, das ternäre System Cadmiumchlorid-Kalium-	-0-
	4.0	chlorid-Natriumchlorid. Hierzu 4 Textfiguren	030
	49.	W. Asch und D. Asch, die Silikate in chemischer und technischer	***
	~~	Beziehung	538
	ĐŪ.	P. Reiner, krystallographische Untersuchung des inaktiven Orni-	F 10
	~4	thinmonopikrates	
		F. Tučan, Krystallform von Vidinplatinehlorid	
	52.	H. Steinmetz, Krystallform von Hemibilirubin C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	544
		Heft VI. (Geschlossen am 10. Dezember 1914.)	
XXXI	. A.	Schönflies, über Krystallstruktur. Mit 16 Textfiguren	545
		Franzenau, über den Calcit von Diósgyör. Hierzu Tafel XII.	
		Zimányi, Arsenopyrit und Bournonit von Rozsnyó. Hierzu Tafel XIII	
		Asch und D. Asch, Die Konstitution des Zinnwaldits und Kryo-	010
		yllits im Lichte der Stereo-Hexit-Pentit-Theorie	584
XXXV.		Asch und D. Asch, die topischen Parameter im Lichte der Stereo-	001
		xit-Pentit-Theorie	587
XXXVI		Arlt und H. Steinmetz, über ein neues Mineralvorkommen aus	
		asilien. Mit 2 Textfiguren	590
XXVII	Au	sxüge.	
		E. Jaenecke, über die Konstitution der Portlandzementklinker.	
		Derselbe, über die Konstitution der Portlandzementklinker. Nachtrag.	
		G. A. Rankin, nebst optischen Untersuchungen von F. E. Wright,	
		Beitrag zur Untersuchung der Portlandzementklinker. Über die	
		hypothetische Verbindung 8Ca O. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2 Si O <sub>2</sub>	607
		E. Jaenecke, einige Bemerkungen über die Verbindung 8CaO.	
		2 Si O <sub>2</sub> . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	607
	2.	R. Wegscheider, Notiz über die Hydrate des Natriumkarbonats.	
	3.	A. S. Ginsherg, über einige künstliche Alumosilikate vom Typus	
		$R O. Al_2 O_3 . 2 Si O_2$	608

	Inhaltsverzeichnis des vierundfünfzigsten Bandes.	XIII
		Seite
	. S. Smolensky, Schmelzversuche mit Bisilikaten und Titanaten	
5.	. M. Dittrich (†) und A. Leonhard, über die Bestimmung des Eisen	
	oxyduls in Silikatgesteinen	
6.	. K. Endell und R. Rieke, über die Schmelztemperatur des Spodumens	
	A. Brun, über das Verhalten des Spodumens beim Erhitzen	610
7.	O. Aschan, über die Ausnützbarkeit des Kaligehaltes in der	ì
_	Rapakivi- und den Pegmatitgraniten	610
8.	E. Mäkinen, Bestimmung der Alkalien in Silikaten durch Auf	
_	schließen mittels Chlorcalcium	610
9.	W. Manchot und B. Heffner, über die chemische Konstitution der	
40	Titaneisenerze	
10,	J. B. Wrzesnewsky, über die Schmelzbarkeit und den Fließdruck	014
11	isomorpher Salzgemische	011
	U. Raydt, über Gold-Silberlegierungen	
1.60	Brandzone der Meteoreisen und das Verhalten der »Neumannschen	
	Linien im erhitzten Kamazit	619
13	P. Niggli, die Gasmineralisatoren im Magma	
	R. Zsigmondy, W. Bachmann und E. F. Stevenson, über einen Apparat	
	zur Bestimmung der Dampfspannungsisothermen des Gels der	
	Kieselsäure	
15.	O. Mulert, über die Thermochemie der Kieselsäure und der Silikate	
	F. M. Jaeger und J. B. Menke, über die binären Systeme aus Tellur	
	und Schwefel und aus Tellur und Jod	
17.	M. Dittrich (†) und W. Eitel, über Verbesserungen der Ludwig-	
	Sipöczschen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten	616
18.	R. Balló und E. Dittler, die binären Systeme Li <sub>2</sub> Si O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> (Si O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,	
	Li <sub>4</sub> Si O <sub>4</sub> - Al <sub>4</sub> (Si O <sub>4</sub> ) 3, Li Al O <sub>2</sub> - Si O <sub>2</sub> und Lithium-Aluminiumsilikat-	
40	mineralien	616
19.	W. Truthe, über die binären Systeme des Kalium- und Natrium-	
	cyanids mit den entsprechenden Salzen von Ag, Cu., Zn und mit	010
90	den Chloriden des Kaliums und Natriums	017
20.	R. Schwarz, über das chemische Verhalten der verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure	617
21	E. Marcus und W. Biltz, über die chemische Zusammensetzung des	OII
	roten Salztones	617
22.	W. Biltz und E. Marcus, über den Lüneburgit	
	M. Chikasnigé und T. Hiki, ein neuer Meteoreisenfall in Japan.	
	R. Loebe und E. Becker, das System Eisen-Schwefeleisen	
	E. Kittl, experimentelle Untersuchungen über Krystallisations-	
	geschwindigkeit und Krystallisationsvermögen von Silikaten	618
26.	M. Dittrich (†) und W. Eitel, über die Bestimmung des Wassers	
	und der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen	619
	M. Dittrich (†), über die Brauchbarkeit der Methoden zur Bestimmung	010
OT.	des Wassers in Silikatmineralien und Gesteinen	019
41.	P. W. Bridgman, Verhalten des Wassers als Flüssigkeit und in fünf festen Formen unter Druck. Mit 1 Textfigur	619
	M. Hayakawa und T. Nakano, die radioaktiven Bestandteile des	JEU
	Quellsedimentes der Thermen von Hokuto, Taiwan (Formosa).	620
	F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, Studien über natürliche und	
		621

	•	Serre
	$\it H.Block$ , über die Volumenänderung beim Schmelzen von Krystallen und die Wärmeausdehnung der Krystalle und ihrer Schmelzen .	621
31.	R. Marc, tiber die Krystallisation aus wässerigen Lösungen. VI. Mitteilung	622
32.	H. Freundlich und E. Posnjak, die Verminderung der Krystalli-	022
	sationsgeschwindigkeit als Adsorptionserscheinung	
33.	R. Sahmen, über ternäre Mischkrystalle	623
34.	H. R. Kruyt, das Gleichgewicht Fest-Flüssig-Gas in binären Misch-krystallsystemen	623
35.	Kirschner, über die Dimorphie der Ölsäure	623
36.	E. Jänecke, über reziproke Salzpaare II. Das Salzpaar K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Mg SO <sub>4</sub> ,	
	$Mg Cl_2 - K_2 SO_4 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	624
37.	F. Teltscher, über einen Zusammenhang zwischen Molekularvolumen	
	und Struktur (räumliche Anordnung der Atome im Molekül) fester chemischer Verbindungen	624
38.	H. Bolte, Untersuchung über die Dissoziation einiger krystallwasser-	021
	haltiger Salze	625
39.	G. Tammann, über die Änderung der Eigenschaften der Metalle	
40	durch ihre Bearbeitung	625
	W. Richarz, Krystallform von Tryptophol	
	Dalström, Krystallform der inaktiven Kolophonsäure C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> .	
43.	A. F. Hallimond, Krystallform von Kalium-Nickelthiooxalat	
	$K_2 (COS)_4 Ni$	627
44.	G. Jerusalem, morphotropische Beziehungen zwischen racemischen Verbindungen und deren optisch-aktiven Komponenten	697
45.	W. H. Glover und Th. M. Lowry, Studien über dynamische Isomerie	021
	XIII. Camphercarbonsäureamid und Camphercarbonsäurepiperidid.	
4.0	Ein Beitrag zur Hypothese von Barlow und Pope	629
46.	T. V. Barker, krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen	629
47.	Th. V. Barker, chemisch-krystallographische Studien. 1. Teil. Koordi-	020
	naten, Isomorphie und Valenz	631
48.	F. M. Jaeger, krystallographische Untersuchung organischer Ver-	222
19	bindungen	632
70.	sulfür bei verschiedenen Temperaturen	634
50.	H. C. Holtz, über einige bei der Analyse von Platinmineralien	
E 4	aus dem Ural beobachtete Anomalien	635
52.	A. Lacroix, über die Laven des tätigen Vulkans von Reunion P. Pascal, thermische Analyse des Hexachloräthans und seiner	635
ou.	binären Mischungen	635
53.	A. Lacroix, über die Korundlagerstätten von Madagaskar	635
54.	J. Escard, über eine Vorrichtung zur Bestimmung der Dichte fester	000
	Körper mit kleinem Volumen	636
	der Dichte fester Stoffe, von Mineralien und künstlichen Produkten	636
55.	Ch. Mauguin, über die innere Bewegung der flüssigen Krystalle	636
56.	P. Gaubert, Zirkularpolarisation der flüssigen Krystalle	636
57.	St. Meunier, über zwei neue französische Meteoriten im Pariser	636

Inhaltsverzeichnis des vierundfünfzigsten Bandes.	xv
	Seite
58. A. Duffour, Isomorphie der Iridium- und Rhodium-Alkalichlorosalze	636
59. A. Lacroix, die edelsteinführenden Pegmatite von Madagaskar.	
60. A. Lacroix, die Entstehung des durchsichtigen Quarzes von Mada-	
gaskar	638
61. P. Gaubert, Der Einfluß der Geschwindigkeit der Einwirkung von	
Säuren auf die Form der Ätzfiguren am Calcit	638
62. F. Robin, Krystallisation der kalt gehämmerten Metalle durch Glühen	
63. P. Gaubert, über den Pleochroismus künstlich gefärbter Kalium-	-
sulfatkrystalle	639
64. A. Lacroix, vorläufige Notiz über einige Mineralien von Madagaskar,	000
welche als Edelsteine dienen können	639
65. G. Wyrouboff, krystallographische Untersuchung der Dilactylsäure	•••
und ihrer Magnesiumsalze	640
66. F. Dienert, Lösung von Kieselsäure in den unterirdischen Wassern	641
67. J. Gougat, über einen Meteoriten aus Hedschas (Arabien)	
68. A. Lacroix, über das Vorkommen nephelinführender Gesteine in	011
den krystallinen Schiefern von Madagaskar	641
69. Ch. Boulanger und G. Urbain, Theorie der Verwitterung von Salz-	VII
hydraten	641
Dieselben, Theorie der Verwitterung. Einfluß der Krystallgröße	
70. P. Pascal, isomorphe Beziehungen bei metallorganischen Ver-	022
bindungen	641
71. A. Gautier und P. Clausmann, Nachweis und Bestimmung kleinster	
Mengen Fluor in Wassern, Mineralien und lebenden Geweben.	642
72. V. v. Lang, krystallographische Untersuchung organischer Ver-	
bindungen	642
73. Uroševitsch und Stefanovitsch, Krystallform von Chrominitrat-	
$\mathrm{Cr}_2(\mathrm{N}\mathrm{O}_3)_6\cdot 15\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	645
74. J. Thoma, krystallographische Untersuchung organischer Ver-	
bindungen	645
75. Liebers, Krystallform des Laserpitins - C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> O <sub>7</sub>	
76. V. v. Lang, krystallographische Untersuchung von Ratanhin-Deri-	
vaten	647
Autorenregister	
Sachregister	
Ergänzungen und Berichtigungen	

. . . . . . 672

Mitteilung der Redaktion . . . . . .



### I. Beiträge zur optischen Kenntnis der Hornblenden,

Von

W. E. Ford in New Haven (Conn.).

(Übersetzt von K. Spangenberg.)

(Mit 44 Textfiguren.)

Der verstorbene Professor S. L. Penfield war kurz vor seinem Tode noch mit einer Untersuchung über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Hornblendegruppe beschäftigt. Unter seiner Leitung war zu diesem Zwecke von Dr. F. C. Stanley eine Reihe von elf Amphibolanalysen gemacht worden, die in der Zusammensetzung von Tremolit bis zur gemeinen Hornblende wechselten. Die zur Analyse ausgewählten Exemplare gewährleisteten ein vortreffliches Material zur chemischen Untersuchung, und sicherlich existieren nur wenig ebenso exakte Analysen der Hornblendemineralien. In bezug auf die Diskussion der chemischen Zusammensetzung dieser Amphibole war die Abhandlung zur Zeit von Professor Penfield's Tod praktisch vollendet und wurde daher damals veröffentlicht 1). Die Absicht Penfield's war, diese Arbeit über die chemische Zusammensetzung durch eine Untersuchung der optischen Eigenschaften der gleichen Hornblenden zu ergänzen. Leider konnte er diesen Plan nicht mehr ausführen; es schien mir aber außerordentlich wichtig, diese Arbeit noch zu vollenden. In den meisten Fällen waren die nämlichen Stücke, yon denen das Analysenmaterial genommen worden war, noch in der Brush'schen Sammlung aufbewahrt. In den wenigen Fällen, wo es unmöglich war, das Exemplar, das das Material geliefert hatte, einwandfrei zu identifizieren, wurde ein unzweifelhaft aus der gleichen Suite stammendes Stück der gleichen Sammlung benutzt.

<sup>4)</sup> S. L. Penfield und F. C. Stanley, diese Zeitschr. (4907), 43, 233-260. Amer. Journ. of Sc. (4907), 23.

Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystallogr. LIV.

Bei Durchsicht der Literatur der letzten 25 Jahre ist man überrascht darüber, in wie wenig Fällen sowohl Analyse wie optische Beschreibung der gleichen Hornblende ausgeführt worden ist. Bei einer ganzen Reihe von Beispielen ist entweder die eine oder die andere angegeben, aber leider finden sich nur selten beide zusammen in der gleichen Beschreibung. Daher schien es doch angebracht, selbst wenn es sich nur um eine einfache Registrierung von Tatsachen handeln sollte, die Untersuchung dieser Hornblenden durch ihre optische Bestimmung zu vervollständigen. Diese Arbeit wurde vor einer Reihe von Jahren im Laboratorium von Professor Rosenbusch in Heidelberg begonnen, konnte aber aus verschiedenen Gründen erst kürzlich zum Abschluß gebracht werden.

Soweit als möglich wurden in jedem einzelnen Falle die folgenden Bestimmungen ausgeführt: 4. Brechungsindices und deren Mittelwert, 2. Auslöschungsschiefe auf b(010) gemessen gegen die Richtung der prismatischen Spaltbarkeit und 3. Pleochroismus. Der Wert für den optischen Axenwinkel 2V wurde, wo es möglich war, berechnet, direkte Messungen wurden nicht ausgeführt. Die Brechungsindices wurden am Totalrefraktometer gemessen, und zwar wurden in jedem Falle wenigstens zwei verschieden orientierte Schnitte verwendet. In wenigen Fällen, wo die Beschaffenheit des Materials die Anwendung des Totalrefraktometers unmöglich machte, wurde der Mittelwert der Brechungsindices unter dem Mikroskop durch Immersion kleiner Bruchstücke in Flüssigkeiten von bekanntem Brechungsindex bestimmt. Die Auslöschungsschiefe von b(010)wurde an sorgfältig orientierten Schnitten bei Anwendung von Na-Licht bestimmt; um einen guten Mittelwert zu erhalten, wurden die Ablesungen möglichst oft wiederholt. Meist waren diese Schliffe von gut ausgebildeten Krystallen gewonnen, sodaß die Neigungsrichtung der a-Axe bekannt war. In allen diesen Fällen wurde die Auslöschungsrichtung c, wie gewöhnlich bei Amphibolen, im stumpfen Winkel  $\beta$  liegend gefunden. Bei den pleochroitischen Varietäten wurde ein zweiter Schnitt parallel a(100) hergestellt, um die Schwingungsrichtung b zu erhalten. Die so gewonnenen Resultate sind im folgenden kurz zusammengestellt, die entsprechenden Analysen sind in der Tabelle auf S. 4 enthalten.

1. Tremolit von Richville bei Gouverneur, New York.  $\alpha = 1,5992, \ \beta = 1,6132, \ \gamma = 1,6246;$  Mittelwert d. Br. = 1,612.  $\gamma - \alpha = 0,0254.$   $2V = 83^{\circ}23'.$   $c \sim c = 20^{\circ}1'.$ 

2. Tremolit von Lee, Massachusetts.

 $\alpha = 1,6022, \ \beta = 1,6192, \ \gamma = 1,6347;$  Mittelwert d. Br. = 1,618.  $\gamma - \alpha = 0,0325.$ 

 $2V = 86^{\circ} 29'$ .  $c \land c = 16^{\circ} 38'$ .

3. Aktinolith von Russell, St. Lawrence Co., New York.  $\alpha = 1,6162, \ \beta = 1,6304, \ \gamma = 1,6412;$  Mittelwert d. Br. = 1,629.  $\gamma - \alpha = 0.0250.$ 

 $2V = 81^{\circ}30'$ .  $c \wedge c = 14^{\circ}47'$ .

4. Aktinolith vom Greiner in Tirol.

 $\alpha = 1,6173, \ \beta = 1,6330, \ \gamma = 1,6412;$  Mittelwert d. Br. = 1,631.  $\gamma - \alpha = 0,0277.$ 

 $2V = 81^{\circ}38'$ .  $c \land c = 14^{\circ}59'$ .

5. Aktinolith von Pierrepont, St. Lawrence Co., New York.  $\alpha=4,6237,\ \beta=4,6382,\ \gamma=4,6503;$  Mittelwert d. Br. = 4,637.  $\gamma-\alpha=0.0236.$ 

 $2V = 84^{\circ} 8'$ . c  $\sim c$  konnte wegen undulöser Auslöschung nicht gemessen werden.

Pleochroismus: a = fast farblos; b = schwach gelblichgrün; c = schwach bläulichgrün.

Absorption: c > b > a.

6. Aktinolith aus den Minen von Kragerö, Norwegen.  $\alpha=1,6280,\ \beta=1,6442,\ \gamma=1,6547;$  Mittelwert d. Br. = 1,641.  $\gamma-\alpha=0,0267.$ 

 $2V = 76^{\circ} 58'$ .  $c \land c = 13^{\circ} 35'$ .

Pleochroismus: a und b = blaßbraun; c = hellgrün.

Absorption:  $\mathfrak{c} > \mathfrak{b} = \mathfrak{a}$ .

7. Hornblende von Edenville, Orange Co., New York.  $\alpha=1,6583,\ \beta=1,6701,\ \gamma=1,6789;$  Mittelwert d. Br. = 1,668.  $\gamma-\alpha=0,0206.$ 

 $2V = 81^{\circ} 42'$ .  $c > c = 23^{\circ} 48'$ .

Pleochroismus:  $\mathfrak{a}$  und  $\mathfrak{b}$  = lichtbräunlichgrün;  $\mathfrak{c}$  = dunkelgrün. Absorption:  $\mathfrak{c} > \mathfrak{b} = \mathfrak{a}$ .

8. Hornblende von Renfrew, Ontario, Canada.

Mittelwert d. Br. = 1,67.  $c - c = 33^{\circ} 20'$ .

Pleochroismus: a und b = olivengrün; c = dunkelblaugrün.

Absorption: c > b > a.

9. Hornblende von der Mte. Somma, Italien.

Mittelwert d. Br. = 1,68.

Pleochroismus: a und b = olivengrün; c = dunkelblaugrün.

Absorption: c > b = a.

10. Hornblende von Cornwall, Orange Co., New York.

Mittelwert d. Br. = 1,71.  $c \wedge \dot{c} = 9^{\circ}$ .

Pleochroismus:  $\mathfrak{a} = \text{hellolivengr"un}$ ;  $\mathfrak{b} = \text{gelblichg"r"un}$ ,  $\mathfrak{c} = \text{bl"aulichg"r"un}$ .

Absorption: c > b > a.

W. E. Ford.

	4.	2.	3:	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
$SiO_2$	57,45	57,69	54,80	56,25	52,34	51,85	41,99	43,76	39,48	36,86
$TiO_2$	_	0,14	0,40		0,28	1,26	4,46	0,78	0,30	4,04
$Al_2O_3$	4,80	4,80	2,58	4,24	2,69	4,36	11,62	8,33	12,99	12,10
$Fe_2O_3$	0,48	-	2,50	0,78	3,09	2,58	2,67	6,90	7,25	7,44
FeO	0,22	0,55	4,75	5,50	6,68	5,46	14,32	40,47	40,73	23,35
MnO	0,07	Sp.	Sp.	0,48	0,70	0,35	0,25	0,50	4,00	0,77
MgO	24,85	24,12	20,30	21,19	19,27	19,48	11,17	12,63	11,47	1,90
CaO	12,89	43,49	12,08	12,08	11,88	10,60	11,52	9,84	12,01	40,59
$K_2O$	0,54	0,22	0,24	0,28	0,50	0,35	0,98	4,28	2,39	3,20
$Na_2O$	0,67	0,48	0,82	0,19	0,78	2,15	2,49	3,43	4,70	1,20
$H_2O$	4,16	4,56	4,60	4,84	4,42	1,21	0,64	0,65	0,76	1,30
$F_2$	0,77	0,37	0,77	0,04	0,93	0,46	0,80	4,82	0,05	0,27
Verl. bei 440°	0,09	0,40	0,44	-	0,08	0,43	0,08	0,40	0,12	_
_	100,19	100,22	100,65	99,84	400,59	100,24	99,96	100,49	400,25	99,99
$0 = F_2$	0,32	0,45	0,32	_	0,39	0,22	0,33	0,76	0,02	0,44
	99,87	100,07	100,33		100,20	100,02	99,63	99,73	100,23	99,88

Analyse Nr. 1-9 von F. C. Stanley, Nr. 10 von J. L. Nelson.

Mit Hilfe der oben wiedergegebenen Tatsachen kann man über die optischen Eigenschaften von solchen Amphibolen, die wir normal und typisch nennen wollen, folgende allgemeine Angaben machen: Der Mittelwert der Brechungsindices liegt ungefähr zwischen 1,64 und 1,71; für typischen Tremolit liegt er zwischen 4,64 und 4,62, für typischen Aktinolith zwischen 1,63 und 1,64 und für typische Hornblende zwischen 1,66 und 1,71. Die Doppelbrechung ist in der ganzen Serie nahezu gleich stark; die Grenzwerte sind 0,0206 in der Hornblende von Edenville (Nr. 7) und 0,0325 in dem Tremolit von Lee (Nr. 2), der Durchschnittswert für die ganze Reihe ist 0,0259. Soweit sie berechnet werden konnten, lagen die Axenwinkel zwischen etwa 77° und 86° 30'. Die Auslöschungsschiefe zwischen c und  $\dot{c}$  gemessen auf b(010) schwankte zwischen 16° und 20° bei Tremolit, zwischen 43°30' und 45° bei Aktinolith und zwischen 9° und über 33° bei den typischen Hornblenden. Starker Pleochroismus fand sich nur bei den Hornblenden, die Aktinolithglieder der Reihe zeigten, wenn überhaupt, nur schwachen Pleochroismus. Die Absorption war stets c > b > a, obwohl häufig nur geringe Unterschiede in der Farbe des parallel a und b schwingenden Lichtes unterschieden werden konnten. Die optische Axenebene war immer die Symmetrieebene, und die Bisektrix c lag im stumpfen Winkel β. Der Charakter der Doppelbrechung wurde, soweit er geprüft werden konnte, stets negativ gefunden.

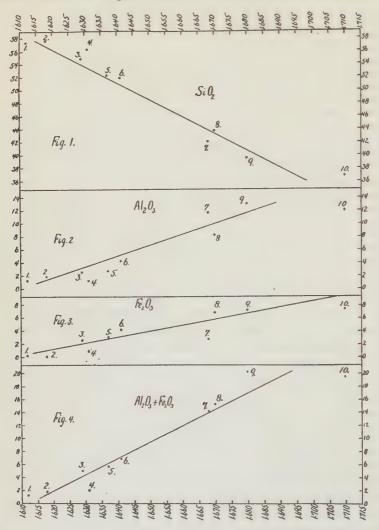
Bei unserer gegenwärtigen dürftigen Kenntnis über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und optischen Eigenschaften sind solche allgemeine Angaben, wie sie oben gemacht wurden, vielleicht alles, was erreichbar sein kann. Die Amphibole bieten wegen der mannigfach wechselnden Zusammensetzung und der großen Zahl variabler Elemente, die sie enthalten, einem exakten Vergleich zwischen chemischen und optischen Eigenschaften außerordentliche Schwierigkeiten dar. Es ist fast möglich, daß eine derartige Beziehung überhaupt niemals aufgestellt werden kann. Dennoch glaube ich, daß innerhalb einigermaßen weiter Grenzen und unter Anerkennung zahlreicher Ausnahmen versuchsweise auf der Grundlage der an dieser Reihe durchgeführten Untersuchungen Beziehungen angegeben werden können.

Bei Betrachtung der obigen optischen Beziehungen mit Rücksicht auf die entsprechenden Analysen fand sich, daß vor jeder anderen optischen Eigenschaft die Änderung des Mittelwertes der Brechungsindices geeignet war, Beziehungen zur Änderung der chemischen Zusammensetzung zu zeigen. Daher sind die Analysen hauptsächlich mit dem Bestreben durchgearbeitet worden, wenn möglich die Art ihrer Änderung bei zunehmendem Mittelwert des Brechungsvermögens festzustellen. So wie die Analysen auf S. 4 angegeben sind, sind sie nach steigendem Betrag dieses Mittelwertes angeordnet. Um die Beziehungen deutlicher zu machen, wurden sie in Fig. 4-9 graphisch dargestellt. Dort sind die Mittelwerte der Brechungsindices als Abszissen, die Prozente der verschiedenen in den Mineralien enthaltenen Elemente als Ordinaten eingetragen. Die Nummern der verschiedenen Punkte entsprechen denen der Analysen auf S. 4. In jeder Figur wurde eine Gerade gezogen, die so dicht als möglich bei den verschiedenen Punkten liegt, Höchstwahrscheinlich würde eine Kurve die Beziehungen zwischen den Brechungsindices und der Zusammensetzung richtiger ausgedrückt haben, aber es schien bei den verfügbaren Daten besser, diese Kurve als Gerade anzugeben. Es muß noch bemerkt werden, daß die ersten sechs Analysen eine Reihe bilden, deren Glieder dicht nebeneinander liegen. Dann kommt eine ziemliche Lücke bis zu Analyse 7-9, die wieder eine Gruppe bilden. Dann kommt wieder ein Sprung und am Ende liegt allein Analyse 10. Leider standen andere Daten, durch die diese Lücken hätten geschlossen werden können, nicht zur Verfügung.

Fig. 4 zeigt die Abnahme der  $SiO_2$ -Prozente bei zunehmendem Mittelwert des Brechungsvermögens. Hier wird die Beziehung praktisch recht gut durch die in der Figur angegebene Gerade ausgedrückt. Von den ersten neun Analysen weicht Nr. 4 am weitesten von dieser theoretischen Linie ab und zwar um einen Betrag von ungefähr 2,5 %. Aus Fig. 2 ist der Zunahme des Mittelwertes der Brechungsindices entsprechend die Zunahme des  $Al_2O_3$ -Gehaltes zu ersehen. Die für diesen Fall bestimmten Punkte lassen zwar allgemein eine größere Abweichung von der Geraden erkennen als bei der Kieselsäure, doch beträgt hier die größte Abweichung bei den neun ersten Analysen nur wenig über 2 %. Fig. 3, für die Änderung im  $Fe_2O_3$ -Gehalt, zeigt fast das Gleiche; die größte Abweichung beträgt etwa 2,7 % bei Analyse 7. Fig. 4 enthält die Veränderungen in

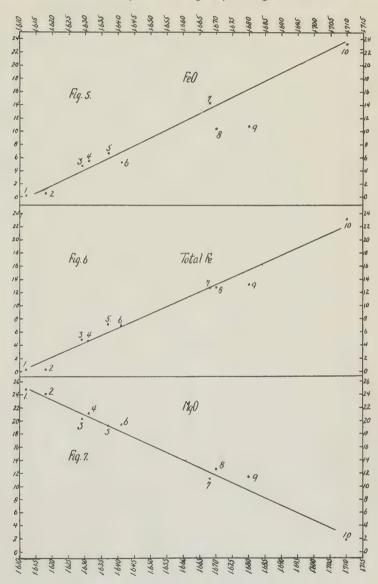
W. E. Ford.

bezug auf die Summe von  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . Wie zu erwarten, nähern sich in diesem Falle die Punkte im allgemeinen viel mehr der Geraden als in den beiden vorangegangenen, und nur Analyse 4, 9 und 10 weichen etwas merklicher davon ab. Fig. 5 enthält die Änderung des FeO-Gehaltes. Acht



Analysen liefern hier Punkte, die genügend dicht bei der Geraden liegen; dagegen liegen die Analysenpunkte 8 und 9 beträchtlich weit davon ab, bei 9 beträgt die Abweichung nahezu 6%. Ganz verschieden davon ist die aus Fig. 6 ersichtliche Übereinstimmung in bezug auf die Gesamtsumme des Eisens. Hier ist Analyse 9 die einzige, die eine merkliche, aber auch nur etwa 2% betragende Abweichung erkennen läßt. Fig. 7

zeigt, daß die Abnahme im Prozentgehalt des MgO fast genau der Zunahme der Brechungsexponenten proportional ist; die größte Abweichung von der Geraden bei Analyse 9 beträgt 2 %. Fig. 8 enthält die Prozente

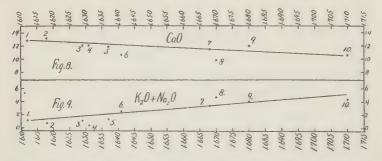


an CaO. Bei steigendem Mittelwerte der Brechungsindices läßt sich eine geringe Abnahme von CaO beobachten, doch beträgt der größte Unterschied im CaO-Gehalt überhaupt nicht viel über 3 %. Daher muß der Einfluß des Calciums auf die Brechungsindices in der ganzen Reihe nahezu

W. E. Ford.

der gleiche sein. Fig. 9 enthält die Prozente der Alkalien  $K_2O+Na_2O$ . Es läßt sich bei steigendem Mittelwert eine geringe Zunahme erkennen, da aber der höchste Betrag der Alkalien noch unter 5 % liegt, können sie nicht viel Einfluß auf die optischen Eigenschaften ausüben.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß bei dieser Serie von Amphibolen der Prozentgehalt von  $SiO_2$ , Total-Fe und Mg der Änderung des Mittelwertes des Brechungsvermögens am genauesten folgt. Hauptsächlich diese Komponenten müssen daher dessen Änderung hervorrufen, und aller Wahrscheinlichkeit nach ist der Prozentgehalt des gesamten anwesenden Eisens der Faktor, der den größten Einfluß besitzt. Wenn man sich auch die Unvollständigkeit, auf deren Grundlage die obigen Figuren erhalten wurden, und den Umstand, daß man viele Ausnahmen finden wird, stets vollkommen vergegenwärtigen muß, so glaube ich doch, daß mit Hilfe dieser Figuren die chemische Zusammensetzung einer normalen und typischen Hornblende innerhalb gewisser Grenzen vorausgesagt werden kann, wenn der Mittelwert ihrer Brechungsindices bekannt ist.



Weiterhin wird es daher von Interesse sein, zwei andere von Stanley analysierte Hornblenden zusammen mit einigen von anderen Autoren beschriebenen zu betrachten, um zu sehen, wie weit sie mit den oben angegebenen übereinstimmen. Wie bereits gesagt, enthält die Literatur überraschend wenig neuere Analysen, bei denen gleichzeitig eine vollständige Beschreibung der optischen Eigenschaften gegeben wurde. In für die vorliegende Untersuchung recht ungünstiger Weise sind diejenigen Hornblenden, die überhaupt beschrieben wurden, meist ungewöhnlicher Natur, da das zu ihrer Beschreibung führende Interesse natürlich erst durch ihren außergewöhnlichen Charakter hervorgerufen wurde. Viele der Analysen kann man daher nicht als die von normalen und typischen Amphibolen betrachten. Trotzdem wird es nicht wertlos sein, sie zu untersuchen und zu versuchen, eine Erklärung für ihre Verschiedenheit von der oben angegebenen Reihe zu geben.

Analyse 11 ist ein Tremolit aus der Schweiz. Die optischen Bestimmungen gibt Kreutz an:  $\alpha = 1,6000$ ;  $\beta = 1,6155$ ;  $\gamma = 1,6272$ ;

Mittelwert = 1,6136.  $\gamma - \alpha = 0,0272$ .  $2V = 85^{\circ}30'$  (vom Verfasser berechnet). Diese Analyse entspricht genau der Zusammensetzung, die sich aus obigen Angaben für eine Hornblende von dem angegebenen Mittelwerte des Brechungsvermögens erwarten ließ.

Analyse 12 ist die von Stanley analysierte ungewöhnliche Hornblende von Grenville, Quebec, Canada. Die optischen Eigenschaften sind folgende:  $\alpha = 1,6128$ ;  $\beta = 1,6180$ ;  $\gamma = 1,6328$ ; Mittelwert = 1,623.  $\gamma - \alpha = 0,020$ .  $2V = 56^{\circ}$  8'. c  $\sim c = 29^{\circ}$  44'. Für eine Hornblende mit diesem Mittelwert der Brechungsexponenten ist sie durch sehr geringen Kieselsäuregehalt, durch hohen Aluminiumgehalt, geringen Betrag der Eisenoxyde und hohen der Alkalien charakterisiert. Außerdem zeichnet sie sich speziell durch den außergewöhnlich hohen Gehalt an Fluor (2,76 %) aus. Ein anderer ebenfalls zu berücksichtigender Faktor sind die anwesenden 1,2 % TiO2. Im allgemeinen nimmt man an, daß eine Zunahme von Fluor und Alkalien die Brechungsindices erniedrigt, und daß eine Zunahme von TiO2 gerade entgegengesetzt wirkt. Bei all diesen mit außergewöhnlichen Beträgen vertretenen Komponenten ist es schwer, zu einem brauchbaren Schluß über die Beziehung zwischen chemischen und optischen Eigenschaften dieser Hornblende zu gelangen. Ein Axenwinkel, der so stark wie in diesem Falle von dem gewöhnlichen Werte abweicht, zeigt deutlich, daß diese Hornblende von Grenville nicht als normal betrachtet werden kann.

Analyse 13 bezieht sich auf die als Pargasit bekannte Hornblende von Pargas, Finnland. Die optischen Eigenschaften sind nach Kreutz die folgenden:  $\alpha=4,6458$ ;  $\beta=4,6205$ ;  $\gamma=4,6353$ ; Mittelwert = 4,6255.  $\gamma-\alpha=0,0495$ .  $2V=59^{\circ}30'$ .  $c \sim c=27^{\circ}43'$ . Wie Kreutz fand, ist dieses Mineral vollkommen analog der oben beschriebenen Hornblende von Grenville; wie diese ist sie durch einen geringen Betrag von  $SiO_2$ , hohen Prozentsatz von  $Al_2O_3$  und Alkalien und durch Anwesenheit eines ziemlich hohen Betrages von Fluor (1,82%) charakterisiert. Die Auslöschungsschiefe und der Axenwinkel sind ebenfalls sehr ähnlich. Ebenso wie die Hornblende von Grenville kann auch diese nicht als typisch betrachtet werden.

Analyse 14 ist eine Hornblende von Chester, Massachusetts, von Duparc und Pearce beschrieben. Die optischen Eigenschaften werden wie folgt angegeben:  $\alpha=4,6598$ ;  $\beta=4,6729$ ;  $\gamma=4,6798$ ; Mittelwert = 1,6698.  $\gamma-\alpha=0,0200$ .  $2V=75^{\circ}44'$  (vom Verfasser berechnet).  $c \sim \dot{c}=14^{\circ}40'$ . Diese Analyse stimmt ziemlich gut mit der Zusammensetzung überein, die sich für eine Hornblende von dem angegebenen Mitttelwerte des Brechungsvermögens hätte berechnen lassen. Die Beträge für  $SiO_2$  und MgO stimmen sehr genau mit den entsprechenden Prozenten überein, die sich aus Fig. 1 und Fig. 7 ableiten lassen. Der Betrag für die Sesquioxyde und für Totaleisen ist etwas höher als sich hätte erwarten lassen.

10 W. E. Ford.

Analyse 15 bezieht sich auf eine Soretit genannte Hornblendevarietät, die von Koswinsky im nördlichen Ural kommt und ebenfalls von Duparc und Pearce beschrieben wurde. Die optischen Eigenschaften sind die folgenden:  $\alpha=1,6627$ ;  $\beta=1,6765$ ;  $\gamma=1,6856$ ; Mittelwert = 1,6741.  $\gamma-\alpha=0,0228$ .  $2V=82^{\circ}30'$  (beobachtet).  $c \wedge c=17^{\circ}$ . Pleochroismus:  $\alpha=$  blaßgrünlichgelb; b= grün; c= tiefgrün. Die Analyse stimmt fast genau mit den aus Betrachtung von Fig. 1—9 abzuleitenden theoretischen Werten überein. Die Beträge für  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und MgO weichen weniger als 2% von dem zu erwartenden Werte ab. Der Gehalt an  $Fe_2O_3$  ist hoch und der von FeO entsprechend niedrig, aber der Betrag für das gesamte Eisen ist fast genau so hoch, wie sich aus Fig. 6 hätte voraussagen lassen.

Analyse 16 ist die von Stanley analysierte basaltische Hornblende von Bilin, deren optische Charaktere folgen: Mittelwert des Brechungsvermögens = 1,692.  $c \wedge c = 1^{\circ}$  12' im spitzen Winkel  $\beta$ . Pleochroismus:  $\alpha$  = lichtgelbgrün;  $\beta$  = orange;  $\beta$  = dunkelrötlichbraun. Absorption:  $\beta$  >  $\beta$  Der Kieselsäuregehalt ist ungefähr der, der sich von einer Hornblende mit dem Mittelwert 1,69 erwarten läßt. Die Sesquioxyde sind niedriger, der Eisenoxydulgehalt weit geringer und der Magnesiumgehalt fast doppelt so hoch, als sich erwarten ließe. Diese Hornblende enthält 1,68%  $TiO_2$ , was zweifellos einen merklichen Einfluß auf ihre optischen Eigenschaften hat, obwohl es kaum genügend erscheint, um alle Abweichungen zu erklären. Sie ist optisch durch ihre außergewöhnliche Auslöschungsschiefe und durch die tiefrötlichbraune Farbe in der Schwingungsrichtung  $\beta$  gekennzeichnet. Diese Hornblende zeigt zur oben untersuchten Reihe wenig Beziehungen.

Analyse 17 bezieht sich auf die als Kaersutit bekannte Hornblende von Kaersut, Grönland, wie sie von Washington beschrieben wurde. Es ist:  $\alpha=1,676$ ;  $\beta=1,694$ ;  $\gamma=1,708$ ; Mittelwert = 1,692.  $\gamma-\alpha=0,032$ .  $2V=82^{\circ}$  6'. Es ist keine gewöhnliche Hornblende, da sie über 10%  $TiO_2$  enthält. Wie sich erwarten läßt, ist daher der Betrag für das Gesamteisen zu gering für eine Hornblende mit diesen Brechungsindices. Offenbar kann man sie nicht zu den normalen Amphibolen rechnen.

Analyse 18 bezieht sich auf eine ebenfalls von Washington beschriebene ähnliche Hornblende von Linosa; ihre optischen Eigenschaften sind:  $\alpha=1,692$ ;  $\beta=1,730$ ;  $\gamma=1,760$ ; Mittelwert=1,726.  $\gamma-\alpha=0,068$ .  $2V=79^{\circ}54'$ . Sie enthält wie die von Kaersut einen hohen Prozentsatz  $TiO_2$  (8,47%). Von dieser unterscheidet sie sich durch höheren Gehalt an Eisenoxyden und geringeren Betrag der Alkalien. Optisch ist sie durch den von allen hier beschriebenen Hornblenden höchsten Mittelwert des Brechungsvermögens und durch die stärkste Doppelbrechung ausgezeichnet.

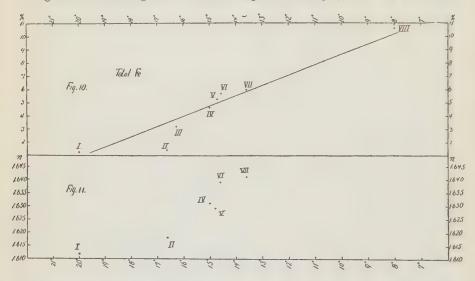
	44.	12.	43.	- 44.	45.	46.	47.	. 18.
$SiO_2$	58,22	45,79	48,38	42,74	40,52	39,95	39,52	40,85
$TiO_2$	Mester	4,20	0,05	1,08	4,74	4,68	10,34	8,47
$Al_2O_3$	4,37	41,37	40,83	5,48	10,99	47,58	44,22	9,89
$Fe_2O_3$	0,04	0,42	0,76	11,92	9,64	7,25	4,22	8,85
FeO	0,64	0,42	4,56	44,46	9,83	2,18	8,84	3,96
MnO	0,04	0,39	0,04	0,06	Sp.	Sp.	0,06	0,42
MgO	23,97	21,11	20,78	44,60	11,82	44,45	43,34	12,47
CaO	12,95	12,74	12,24	12,72	12,33	11,96	10,93	12,16
$K_2O$	0,04	4,69	4,38	0,56	0,68	1,98	4,07	0,63
$Na_2O$	0,24	2,54	2,69	2,25	2,38	3,46	2,95	2,01
$H_2O$	2,47	0,67	0,94	_	0,50	0,44	0,59	0,19
$\boldsymbol{F}$	0,47	2,76	4,82		agenter	0,03	~	0,28
NiO	-	_		<del></del>	_	0,43	Balance	0,40
	99,82	401,06	101,44	99,69	100,40	400,46	100,00	99,98
O = F	0,07	1,16	0,76		engin-maji	0,01		
	99,75	99,90	100,68	_		100,45	-	_

- Tremolit aus der Schweiz. St. Kreutz, Tscherm. Mitt. (1908), 27,
   Ausz. diese Zeitschr. (1911), 49, 280.
  - 12. Hornblende von Grenville. S. L. Penfield und F. C. Stanley, l. c.
  - 13. Pargasit von Pargas, Finnland. St. Kreuz, l. c. S. 249.
- 14. Hornblende von Chester, Mass. L. Duparc und F. Pearce, Bull. Soc. frang. de Min. (1908), 31, 119.
- 15. Soretit von Koswinsky im nördlichen Ural. L. Duparc und F. Pearce, Bull. Soc. franç. de Min. (1903), 26, 131. Ausz. diese Zeitschr. (1906), 41, 101.
  - 16. Hornblende von Bilin. S. L. Penfield und F. C. Stanley, I. c.
- 17. Kaersutit von Kaersut, Grönland. H. S. Washington, Amer. Journ. of Sc. (1908), 26, 198. Ausz. diese Zeitschr. (1911), 48, 111.
  - 18. Kaersutit von Linosa. H. S. Washington, l. c. S. 192.

Aus dem bisher Gesagten lassen sich einstweilen die folgenden Schlüsse ziehen. Für eine normale und typische Hornblende läßt sich innerhalb gewisser Grenzen die chemische Zusammensetzung aus dem Mittelwert der Brechungsexponenten voraussagen. Von den verschiedenen Oxydkomponenten schließen sich die Veränderungen im Kieselsäure-, Kalk- und Magnesiagehalt am engsten den Änderungen der Brechungsindices an. Die Tonerde schwankt innerhalb weiterer Grenzen, scheint aber auf den Brechungsindex keinen großen Einfluß zu haben. Die Eisenoxyde lassen ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, eine Abweichung von dem zu erwartenden Werte erkennen, auf der anderen Seite zeigt aber der Gesamteisengehalt eine genaue Übereinstimmung mit der Theorie. Durch Hinzutritt von merklichen Beträgen von Titan, Alkalien und Fluor werden deutliche Veränderungen

der optischen Eigenschaften hervorgerufen. Die Gegenwart von Titan scheint offenbar das Brechungsvermögen zu erhöhen, während Alkalien und Fluor zu seiner Erniedrigung beitragen.

Es würde natürlich auch wertvoll sein, wenn sich mit den verfügbaren Daten, wenn möglich, eine Regelmäßigkeit in der Änderung der chemischen Zusammensetzung auffinden ließe, die in Begleitung der Änderung der Auslöschungsschiefe c  $\sim \dot{c}$ , gemessen auf b (010), aufträte. 16 Analysen normaler Hornblenden wurden nach dieser Richtung hin untersucht. Sie wurden nach abnehmender Auslöschungsschiefe in eine Reihe zusammengestellt. Dabei ließ sich sofort erkennen, daß sie sich in zwei ganz verschiedene Gruppen trennen ließen, von denen eine jede fast die gleichen Änderungen der Auslöschungsschiefe zeigte, die aber chemisch



voneinander gänzlich verschieden waren. Die erste Gruppe zeigte Auslöschungsschiefen von 20° bis 8° bei einem Kieselsäuregehalt von etwa 58% bis 54%. In der zweiten Gruppe variierte die Auslöschungsschiefe von etwa 33° bis 9° bei einem Kieselsäuregehalt von etwa 44% bis 36%. Das heißt aber, wir hätten zweierlei Amphibole von ganz verschiedener chemischer Zusammensetzung, von denen die einen zur Tremolit-Aktinolithgruppe, die anderen zur Hornblendegruppe gehören, die aber trotzdem die gleichen Auslöschungsschiefen besitzen; man vergleiche z. B. Analyse IV und XIV auf S. 13 und 14. Diese beiden Reihen wurden infolgedessen getrennt und weiterhin einzeln betrachtet.

Die Analysen der Tremolit-Aktinolithreihe, nach abnehmender Auslöschungsschiefe geordnet, sind auf S. 13 wiedergegeben. Sie zeigen im allgemeinen bei Abnahme der Auslöschungsschiefe eine Abnahme im  $SiO_2$ -,

#### Tremolit-Aktinolithgruppe.

	I.	H.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$SiO_2$	57,47	57,69	55,02	56,25	54,80	55,24	54,85	54,52
$TiO_2$		0,44	-		0,40	-	4,26	0,39
$Al_2O_3$	4,28	4,80	4,53	1,24	2,58	3,45	4,36	9,25
$Fe_2O_3$	0,18		1,04	0,78	2,50	-	2,58	4,44
FeO	0,22	0,55	3,28	5,50	4,75	7,49	5,46	9,84
MnO	0,07	Sp.	*******	0,48	Sp.	_	0,35	0,46
MgO	24,87	24,12	20,36	21,19	20,30	18,97	19,48	10,33
CaO	12,84	13,19	8,00	12,08	12,08	10,50	10,60	1,98
$K_2O$	0,49	0,22	1,52	0,28	0,24	-	0,35	0,46
$Na_2O$	0,68	0,48	6,74	0,49	0,82	2,45	2,45	7,56
$H_2O$	4,30	1,56	0,54	1,84	4,60	4,75	4,24	4,78
F	0,77	0,37	-	0,04	0,77		0,46	
	100,19	100,22	100,97	99,84	100,65	99,82	400,24	100,68
Total Fe	0,29	0,42	3,27	4,84	5,44	5,82	6,24	40,84
Auslöschungs	s-							
schiefe	20° 4′	16° 38′	46° 46′	14° 59′	440 47/	14° 34′	43° 35′	8º
Mittelwert								
d. Br.	1,612	4,618	-	4,634	1,629	4,639	1,641	_

- I. Richville, siehe S. 2.
- II. Lee, siehe S. 2.
- III. Széchenyit, siehe J. Krenner, diese Zeitschr. (4899), 31, 503.
- IV. Greiner, siehe S. 3.
- V. Russell, siehe S. 3.
- VI. Berkeley, siehe W. C. Blasdale, Bull. Dept. Geol. Univ. Cal. (4904), 2, 333. Ausz. diese Zeitschr. (1904), 38, 689.
- VII. Kragerö, siehe S. 3.
- VIII. W. C. Blasdale, l. c. S. 338.

MgO- und CaO-Gehalt und eine Zunahme im  $Al_2O_3$ -,  $Fe_2O_3$ -, FeO- und Alkaligehalt. Diese Änderung der Zusammensetzung ist aber keineswegs regelmäßig, und die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Auslöschungsschiefe sind nicht ganz klar. Die einzige Verwandtschaft, die enger zu sein scheint, zeigt die Auslöschungsschiefe zu dem Betrage des Gesamteisens, dessen Zunahme die Abnahme der Auslöschungsschiefe nahezu proportional ist. Die Beziehungen zwischen diesen beiden ist in Fig. 40 graphisch dargestellt. Daß der Alkaligehalt wenig Einfluß auf die Auslöschungsschiefe ausübt, ist aus einem Vergleich von Analyse I mit Analyse V und III mit VIII ersichtlich. Ferner muß noch erwähnt werden, daß die Abnahme der Auslöschungsschiefe von einer ziemlich stetigen Zunahme des Mittelwertes des Brechungsvermögens begleitet erscheint (vgl. Fig. 41).

Die Hornblendeanalysen sind auf S. 14, ebenfalls nach abnehmender Auslöschungsschiefe geordnet, wiedergegeben. Sie sind auf die verschiedenste

#### Hornblendegruppe.

	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.
$SiO_2$	43,76	44,99	43,35	40,52	45,20	39,58	42,74	36,86
$TiO_2$	0,78	4,46		4,74	0,84	Sp.	4,08	4,04
$Al_2O_3$	8,33	44,62	8,14	40,99	7,84	44,94	5,48	12,10
$Fe_2O_3$	6,90	2,67	7,94	9,64	7,55	4,04	44,92	7,44
FeO	10,47	44,32	40,44	9,83	45,80	40,67	44,46	28,35
MnO	0,50	0,25		Sp.	4,52	Sp.	0,06	0,77
MgO	12,63	44,47	44,33	11,82	8,40	43,06	44,60	1,90
CaO	9,84	14,52	13,21	12,33	12,30	44,76	12,72	40,59
$K_2O$	1,28	0,98	4,87	0,68	0,37	0,62	0,56	3,20
$Na_2O$	3,43	2,49	2,18	2,38	0,80	2,87	2,25	4,20
$H_2O$	0,65	0,61	0,94	0,50	0,70	2,79		4,30
F	1,82	0,80	_		_	***************************************	_	0,27
	400,49	99,86	400,98	100,40	400,82	100,27	99,69	99,99
Total Fe	12,98	12,99	43,38	44,38	47,35	41,09	17,24	23,33
Auslöschung	8-							
schiefe	33° 20′	230 481	47° 56′	470	45° 9'	45°	140 40'	9°
Mittelwert								
d. Br.	4,67	4,668	_	1,6741	-		4,67	1,74

- IX. Renfrew, siehe S. 3.
- X. Edenville, siehe S. 3.
- XI. Künstliche Hornblende, K. v. Chrustschoff, N. Jahrb. f. Min. (1894), 2, 86. Ausz. diese Zeitschr. (1894), 22, 629.
- XII. Soretit, L. Duparc und F. Pearce, siehe Nr. 15, S. 11, l. c. S. 128.
- XIII. Philipstadit, R. A. Daly, Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. (1899), 34, 433. Ausz. diese Zeitschr. (1901), 34, 208.
- XIV. Piedmont, F. R. van Horn, Amer. Geol. (1898), 21, 370. Ausz. diese Zeitschr. (1900), 32, 600.
- XV. Chester, L. Duparc und F. Pearce, siehe Nr. 14, S. 11, l. c. S. 118.
- XVI. Cornwall, siehe S. 3.

Weise betrachtet worden, ohne daß irgend eine brauchbare Beziehung zwischen ihrer Zusammensetzung und der Auslöschungsschiefe auffindbar gewesen wäre. Die Änderungen im Prozentgehalt der verschiedenen Oxyde sind ganz unregelmäßig. Im allgemeinen nimmt zwar der Betrag für das Gesamteisen mit abnehmender Auslöschungsschiefe zu, doch ist diese Zunahme unregelmäßig (man beachte z. B. den geringen Betrag an Total-Fe in Analyse XIV) und zeigt auch nicht annähernd den gleichen Grad von Stetigkeit, wie es bei der Tremolit-Aktinolithgruppe der Fall ist.

Schon die Tatsache, daß es zwei Glieder der Amphibolgruppe geben kann, die bei gänzlicher Verschiedenheit der prozentualen Zusammensetzung trotzdem die gleiche Auslöschungsschiefe haben, beweist zur Genüge, daß die Größe der Auslöschungsschiefe zum mindesten nicht direkt von der

prozentualen chemischen Zusammensetzung abhängig ist. Wahrscheinlich muß sie letzten Endes in hohem Maße von der Art und dem Betrag der in dem Mineral vorhandenen Elemente abhängen, doch ist es wohl möglich, daß sie ebenso sehr durch die Art der Krystallstruktur, in der diese angeordnet sind, beeinflußt wird. Sicherlich sind aber die Beziehungen hier nicht einfacher Natur, und die verfügbaren Daten sind zu spärlich, um uns hoffen zu lassen, daß das Problem schon jetzt gelöst werden könnte.

Verschiedene Autoren haben schon früher versucht, eine Beziehung zwischen chemischen und optischen Eigenschaften der Amphibole zu finden. G. Murgoci hat in einer Arbeit1), die sich hauptsächlich mit den Eigenschaften und der Klassifikation der glaukophanähnlichen Amphibole beschäftigt, auch einige allgemeine Angeben gemacht. Auf S. 362 sagt er: Die chemische Komponente mit dem größten Einsluß auf die physikalischen Eigenschaften scheint Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bzw. Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) zu sein, und zwar nicht nur in der Glaukophanreihe, sondern allgemein in der Hornblendefamilie... Weiterhin steht die Größe des optischen Axenwinkels, die Lage der Axenebene und selbst die Auslöschungsschiefe bis zu einem gewissen Grade in Beziehung zum Betrag des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.« Dies mag in bezug auf die alkalireichen, glaukophanähnlichen Hornblenden richtig sein, aber die oben geschilderten Tatsachen lassen diese Behauptung in bezug auf die gewöhnlichen Amphibole schwerlich erkennen. Der FeO-Gehalt zeigt eine engere Verwandtschaft zu den optischen Eigenschaften als der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt und der Betrag für das Gesamteisen stimmt damit noch besser überein. Ferner gibt derselbe Autor auf S. 373 an: »Ein Vergleich der ganzen Gruppe der Al-Fe-Amphibole hat mich davon überzeugt, daß im allgemeinen die Größe der Auslöschungsschiefe weder zum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, noch zum Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, sondern zu dem Verhältnis ihrer Molekularkoeffizienten innerhalb der Amphibolkonstitution in Beziehung steht.« Die Betrachtung der oben wiedergegebenen Analysen hat diese Theorie nicht bestätigen können. Es genugt tatsächlich schon ein flüchtiger Blick auf die Prozente an Al2O3 una Fe2O3 in den auf S. 13 und 14 zitierten Analysen, um zu erkennen, daß diese Annahme bei ihnen nicht erfüllt ist.

Die Tatsache, daß der Eisengehalt einer Hornblende großen Einfluß auf ihre optischen Eigenschaften hat, ist schon 1871 von Tschermak<sup>2</sup>) erwähnt und neuerdings wieder von Kreutz<sup>3</sup>) betont worden. Wie bereits angegeben, gelangten wir mit den Resultaten dieser Arbeit zu der gleichen Erkenntnis.

<sup>4)</sup> Beiträge zur Klassifikation der Amphibole. Bull. of the Geol. Dept. Univ. of Calif (4906), 4, 359, Nr. 45. Ausz. diese Zeitschr. (4909), 46, 394.

<sup>2)</sup> G. Tschermak, Min. Mitt. (1871), S. 47.

<sup>3)</sup> St. Kreutz, Tscherm. Mitt. (1908), 27, 260.

Wiik 1) versuchte zu zeigen, daß die Größe der Auslöschungsschiefe, c  $\sim c$ , proportional dem  $Al_2O_3$ -Gehalt zunähme. Diese Theorie wurde schon von anderen als unhaltbar erklärt; die Ergebnisse dieser Arbeit führen uns zu dem gleichen Schluß.

Mineralogisches Laboratorium der Sheffield Scientific School, Yale Universität, New Haven, Conn, 2. Juli 1913.

<sup>4)</sup> F. J. Wiik, diese Zeitschr. (4883), 7, 79.

# II. Der einfachste Gang der krystallographischen Beschreibung<sup>1</sup>).

Von

E. v. Fedorow in St. Petersburg.

(Hierzu 3 Textfiguren und Tafel I-V.)

Die Anwendung der Krystallographie zur Bestimmung der chemischen Substanzen, welche in tauglicher krystallinischer Form dargestellt sind, scheint mir von so großer Bedeutung, daß alles, was bei dieser Beschreibung nur dem Usus untergeordnet wurde, aber dem Wesen nach auf die Erreichung dieses höchsten Zieles hinderlich wirkte, beseitigt werden muß, und die Operationen dieser Beschreibung so geordnet werden müssen, daß damit das Ziel sich am leichtesten und in kürzester Zeit erreichen läßt.

Bei der Zusammenfassung der Tabellen zur krystallochemischen Analyse konnte ich mit großer Schärfe alles für den Gang dieser Operationen Schädliche empfinden, was einfach durch Routine ohne jeden Nutzen in diesen Gang aufgenommen worden war und natürlich sehr leicht beseitigt werden kann.

Diese schädlichen Verfahren beziehen sich teilweise auf die Operationen, welche unmittelbar mit dem Abfassen der Tabellen zur krystallochemischen Analyse, teilweise mit dem Gange selbst der krystallographischen Beschreibung verbunden sind.

Wenn es endlich gelungen ist, im Durchschnitt die Arbeit auf 2—3 Stunden zu reduzieren, so ist dies natürlich nur dadurch möglich geworden, daß in dem Operationsgange viele Verfahren auf das äußerste vereinfacht wurden; wenn es dazu gekommen ist, daß sogar reine Chemiker in verhältnismäßig kurzer Zeit (aber keineswegs kürzer als nach einjähriger Praxis neben den anderen ihnen zukommenden Beschäftigungen) die Methode der krystallochemischen Analyse bewältigen konnten, so ist auch dieses Resultat nur die Folgerung der Anwendung der einfachsten Verfahren.

<sup>1)</sup> Zuerst russisch in den Annalen des Berginstituts in St. Petersburg 4, 325 erschienen.

Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystallogr. LIV.

Zurzeit sind in die Tabellen zur krystallochemischen Analyse nur eine verhältnismäßig nicht zu große Anzahl von Substanzen (etwa 10000) aufgenommen; mit der Zeit wird diese Anzahl immer mehr (voraussichtlich sogar in geometrischer Proportion) zunehmen, und dann wird sogar die Möglichkeit der Aufnahme aller errungenen Resultate in die Tabellen von der Form abhängen, in welche die Verfasser der krystallographischen Beschreibung diese Resultate kleiden. Demjenigen, welcher gegenwärtig seine Kräfte dieser Arbeit der Aufnahme in die Tabellen widmet, ist ganz augenscheinlich, daß die übliche Form der Darlegung der Resultate dieser Beschreibung derart ist, als ob absichtlich der Arbeit Schwierigkeiten in den Weg gelegt werden; jedenfalls aber raubt sie ganz unproduktiv viele Zeit, sodaß die Zeit (etwa 12 Jahre), welche in der Wirklichkeit dieser Arbeit gewidmet wurde, durchaus viel größer ist, als es bei demselben Energieaufwand nötig war.

Bekanntlich werden jetzt die Resultate der krystallographischen Untersuchung dargestellt: 4. in der Angabe der sogenannten krystallographischen Konstanten in der Form von drei Winkeln zwischen drei krystallographischen Axen und drei Relationen in den Größen dieser Axen (d. h. die Relation der Strecken, welche eine Fläche, welcher man willkürlich die Indices (111) zugeschrieben hat, an drei Axen bestimmt, welchen man ebenso willkürlich die Indices [100], [040] und [004] zuschreibt); 2. in der Angabe der Kombination der zur Beobachtung gekommenen Formen; dabei wird nur sehr wenig Rücksicht darauf genommen, welche von diesen Formen die wesentlichsten sind, und welchen umgekehrt fast keine Bedeutung zukommt; da aber gerade darauf die richtige Aufstellung basiert, so ist es manchmal fast unmöglich, mit einigem Sicherheitsgrade diese Aufstellung hervortreten zu lassen (daraus folgt schon, daß es bei gegenwärtiger Lage fast unumgänglich ist, daß sich in die Tabellen eine Anzahl unrichtiger Resultate einschleicht); 3. es werden noch die Kolonnen der beobachteten und berechneten Winkel angegeben, wobei diese Winkel ganz zufällig und jedenfalls ohne jede Rücksicht auf die Bedingungen, unter welchen die angegebenen Werte die Ausführung des nötigen Diagramms am meisten erleichterten. Das Schlimmste aber ist, daß dieselben, wie wir weiter ersehen, durchweg von verschiedenartigen Fehlern behaftet sind.

Nun steht bevor, das Material so zu bearbeiten, daß im Resultate daraus das Komplexsymbol hervorgeht, dessen einzelne zusammensetzende Zahlen sich auf die als richtig anerkannte Aufstellung gründen. Dazu ist aber zunächst die Zusammensetzung des Diagramms in der gnomostereographischen Projektion notwendig. Dasselbe Diagramm kommt aber als Resultat der unmittelbaren Messung der betreffenden Krystalle zustande, und gerade dieser Umstand ist die Grundlage für die krystallochemische Analyse. Bei uns ist jede Krystallbeschreibung mit der Beigabe solches

Diagramms, auf welchem durch besondere Zeichen ganz anschaulich die relative Wichtigkeit der Formen zum Ausdruck gebracht ist, verbunden. Sonst ist aber dieser ersten Anforderung zur Erleichterung der Benutzung der errungenen Resultate nicht Genüge geleistet. Und so kommt manchmal das Resultat zustande, daß es leichter wird, das Diagramm unmittelbar aus der Messung zu erhalten, als dasselbe auf Grund der angegebenen Zahlenkolonnen, also der sogenannten Resultate der vorhergehenden Messung zustande zu bringen. Dies ist besonders oft für die triklinen Krystalle der Fall.

Dieser anomale Umstand läßt aufs klarste erkennen, daß es unbedingt nötig ist, die Resultate der krystallographischen Forschung in mehr zweckentsprechender Form darzulegen, im besonderen aber auch das Diagramm in gnomostereographischer Projektion beizugeben.

Die krystallographischen Beschreibungen sind in einer so großen Anzahl wissenschaftlicher Quellen zerstreut, daß es für einen Mann ganz unmöglich gewesen wäre, die Tabellen in etwas vollständiger Form zusammen zu bringen, wenn nicht diese dem speziell gewidmete Zeitschrift zur Hilfe käme; noch wichtiger ist dabei, daß in den Auszügen der Resultate öfters Korrektionen der Originalarbeiten aufgenommen werden; dieser Umstand kommt der Erleichterung der Arbeit sehr entgegen. Dazu eignen sich noch in höherem Grade die erschienenen drei Bände der Chemischen Krystallographie von P. Groth, da in diesen in noch intensiverer Weise Korrektionen der früheren Resultate Platz gefunden haben.

Nun muß ich aber zugestehen, daß trotz dieser intensiven korrigierenden Arbeit noch eine ansehnliche Anzahl von Fehlern verbleibt, sodaß viele Mühe und Zeit erforderlich waren, um in die Tabellen auch diejenigen Resultate aufzunehmen, deren Zahlenkolonnen sich fehlerhaft erwiesen. Trotzdem ergaben sich mehrere Dutzende von Fällen, in welchen diese Aufnahme ganz unmöglich erschien, sodaß für diese eine erneute krystallographische Erforschung ganz unumgänglich ist¹).

Um sich eine anschauliche Vorstellung derjenigen Schwierigkeiten zu verschaffen, welche selbst bei geringsten Ungenauigkeiten in den Zahlenkolonnen entstehen, wollen wir nur den Gang der Zusammenfassung des Diagramms verfolgen, welcher das stereographische Netz zugrunde liegt.

Denken wir uns die geringste unter den denkbaren Ungenauigkeiten (welche aber in der Wirklichkeit besonders oft auftritt), z. B. daß anstatt (100): (010) in der betreffenden Kolonne (100): (010) gedruckt worden ist. Es versteht sich dann von selbst, daß der Pol der Fläche (110) auf dem Diagramm nicht an die richtige Stelle, sondern in der entgegengesetzten

<sup>4)</sup> Von einer Anzahl solcher Substanzen habe ich Herrn Barker in Oxford, seinem Wunsche gemäß, geschrieben. Bis jetzt ist mir nur eine solche erneuerte Untersuchung, und zwar von Malonsäure, durch Herrn Drugman bekannt (dieser Herr hat mir liebenswürdig sogar das neue Diagramm dieser Substanz zugesandt).

Richtung von (100) kommt, und zwar in die Strecke zwischen (100) und (010), während die richtige Stelle zwischen (100) und (010) ist; alle weiteren graphischen Operationen kommen unrichtig zur Ausführung, und die Unrichtigkeiten bleiben versteckt, wenigstens für die ersten fünf Operationen, bis endlich der Fehler sich ganz scharf kundgibt, z. B. dadurch, daß der Pol einer und derselben Fläche zwei in dem Diagramm ganz verschiedene Lagen einnimmt, je nachdem, nach welchen der angegebene Winkel derselben auf dem Diagramm orientiert wird.

Nun entsteht zugleich eine Reihe von Fragen, wo nämlich der begangene Fehler zu suchen ist; am öftesten kommt es vor, und die natürlichste Voraussetzung dabei ist, daß eine von zwei diesen Pol bestimmenden Zahlen die unrichtige ist, und dann entsteht zuerst die Aufgabe zu entscheiden, welche von den zwei Zahlen die unrichtige ist; und nur wenn es entschieden sein wird, daß die beiden Zahlen unrichtig sind (in der Tat können aber die beiden auch richtig sein), entsteht die schwierige Aufgabe der Aufsuchung des eingeschlichenen Fehlers. Man kann sich leicht vorstellen, daß die Arbeit der Zusammensetzung des Diagramms dadurch verzehnfacht werden kann.

Die analogen Schwierigkeiten entstehen überhaupt bei jedem Fehler, es sei ein Druckfehler, oder was noch schlimmer ist, wenn derselbe ein Rechnungsfehler ist (was aber aus leicht faßlichen Gründen so oft vorkommt). Ich habe das Resultat für richtig gehalten, wenn in der größeren Anzahl, als für die Bestimmung des Komplex es nötig ist, Übereinstimmung sich kundgab zwischen den tabellarisch angegebenen Zahlen und denjenigen auf dem Diagramm; die Nichtübereinstimmung in den wenigen übrigen Zahlen ist jedenfalls etwaigen Fehlern zuzurechnen, und nun habe ich im Texte die angenäherten richtigen Zahlen anstatt der angegebenen angemerkt und dadurch entstanden viele Hunderte Anmerkungen.

Um eine Idee von der Häufigkeit solcher Anmerkungen zu geben, will ich diejenigen wenigen Seiten des III. Bandes der Chemischen Krystallographie von Groth näher betrachten, in welchen gerade ein Fehler der eben charakterisierten Art eingeschlichen ist (sonst sind die Seiten ohne besondere Auswahl angenommen) 1).

Beginnen wir mit der Seite 295.

Über die erste hier beschriebene Substanz — Monolithiommalat 6  $H_2O$  — steht keine Anmerkung, aber gerade diese ist eine von denjenigen Substanzen, welche in dem Buche von Grund aus umgearbeitet ward infolge

<sup>4)</sup> Der Verf. des Buches teilt mir mit, daß ihm die zahlreichen Fehler in den Winkeltabellen des Herrn Traube nicht entgangen sind und so diesen seiner Zeit gebeten habe, durch Vergleichung mit seinen Originalnotizen sie möglichst richtig zu stellen; leider starb Traube, ohne sein Versprechen zu erfüllen.

zu großer Anzahl der Fehler in dem Originale (diese Zeitschr. 31, 164, der auch die Zeichnungen entnommen sind, und auf welche sich eine Reihe meiner Anmerkungen über die Fehler des Textes bezieht).

Die zweite Substanz — Cupridimalat aq. — ist durch so einander widersprechende Winkelwerte bestimmt, daß es sogar sich unmöglich erwies, dieselbe aufzunehmen; es ist genügend auf die angegebenen Winkel  $(001):(104)=49^{\circ}43'$  und  $(001):(102)=40^{\circ}0'$  (berechnet, wobei  $\beta$  gleich  $86^{\circ}4'$  angenommen wird) einen Blick zu werfen, um direkt den Widerspruch zu ersehen. Die Substanz muß erneut untersucht werden.

Auf den folgenden Seiten 296 und 297 sind die tetragonalen Substanzen beschrieben, für welche das Vorhandensein der Fehler am wenigsten wahrscheinlich scheint. Aber der Vergleich mit dem Original lehrt uns, daß auch hier in dem Buche von Herrn Groth wesentliche Änderungen für Cupridimalat 2aq. vorgenommen wurden. Z. B sind die Winkelwerte für (223): (334) und (223): (111) als sicher falsch weggelassen. Dementsprechend beziehen sich meine Anmerkungen auf das Original in dieser Zeitschrift 31, 172.

In den folgenden Seiten 298 und 299 treffen wir wieder solche Fehler, sodaß z. B. für Magnesiummalat 3 aq. (S. 299) es wieder unmöglich gewesen wäre, die Resultate in die Tabellen aufzunehmen, wenn nicht die klaren Hinweise auf den Isomorphismus mit Zinksalz vorhanden wären. Hier treffen wir wieder einige Korrektionen in dem Buche von Herrn Groth (z. B. ist der Winkel 400: 402 weggelassen), aber einige nicht korrekte Winkelwerte sind geblieben, z. B. (110): (101) = 78°2′ und (102): (001) = 20°3′.

An der Beschreibung der folgenden Substanz — Manganomalat 3 aq. — sind keine Korrektionen angebracht, und nur die Bemerkung »nur angenähert meßbar« hinzugefügt. Der Fall ist aber dadurch interessant, daß von den vier angegebenen Zahlen, von welchen drei die Grundzahlen sind und sich nicht widersprechen können, der vierte Zahlenwert mit denselben in grellem Widerspruche steht (74°24' anstatt etwa 84°). Die Unmöglichkeit dieses Zahlenwertes ersieht man direkt aus der Zusammenstellung: (110): (004) = 71°24' und (100): (004) = 78°30'. Natürlich ist das auf den ersten drei Zahlenwerten basierende Diagramm sehr problematisch.

Auf den folgenden zwei Seiten 300 und 301, welche das betreffende Kapitel beschließen, treffen wir wieder einen außerordentlich großen Fehler bei der Beschreibung des Magnesiummalats 5 aq., indem der Winkel  $(101):(\overline{1}01)=29^{\circ}2'$  angegeben wird, während in der Tat dieser Winkel etwa zweimal größer sein muß.

Für die erste Substanz des folgenden Kapitels — d. u. l. Weinsäure — treffe ich keine Anmerkungen; aber schon für die zweite Substanz —

Traubensäure (S. 305) — treffe ich für den Winkelwert  $(4\bar{4}0):(004)=79^{\circ}26'$  die Anmerkung, daß dieser Winkel nur etwa 70° betragen muß. Am schwerfälligsten erwies sich aber für mich der folgende Fall — Traubensäure aq. —, welcher gerade den oben beschriebenen Schwierigkeiten entspricht, indem (040):(004) anstatt  $(0\bar{4}0):(004)$  gedruckt ist. Die Entdeckung dieses Fehlers kostete mir etwa einen halben Tag (außerdem wurde ein sehr großer Fehler in dem Winkelwerte (444):(440) konstatiert; anstatt  $32^{\circ}23'$  muß derselbe etwa  $46^{\circ}$  betragen).

Es wird begreiflich sein, weshalb ich diese Reihe der Fälle in der natürlichen Seitenfolge in Betrachtung zog: auf diese Weise wird klargestellt, wie groß die Anzahl der unkorrekten Angaben in den üblich angegebenen Kolonnen der Winkelwerte ist.

Es wäre noch die Abfassung der Diagramme auf Grund der angegebenen Konstanten zu besprechen. Dies erscheint aber noch weniger empfehlenswert. Einerseits sind die darauf begründeten graphischen Operationen viel komplizierter; zugleich führen sie zu gröberen Resultaten (die genauesten sind stets diejenigen graphischen Operationen, welche in möglicher Weise unmittelbar an den angegebenen Zahlenwerten begründet sind). Anderseits erwies sich die Hoffnung darin, mehr zuverlässigen Grund aufzufinden, ganz illusorisch; keine Zahlen finden so wenig Anwendung, sind demgemäß auch so wenig kontrolliert, als gerade die Zahlen, welche als die Konstanten fungieren. Diese Zahlen erweisen sich als viel zuverlässiger für solche durch ihre Annäherung ausgezeichnete längere Reihen von Substanzen, welche zu speziellen vergleichenden Studien gedient hatten; aber in diesen Fällen sind auch die Zahlenkolonnen zuverlässig genug und treten dabei als solche auf, welche für die graphische Lösung unmittelbare Verwendung finden.

Als das erste mir zur Hand kommende Beispiel nehme ich diese Zeitschrift 51, 387, wo für die rhombische Substanz des Cinchochinon  $C_{19}H_{20}ON_2$  die Konstanten 0,4582:1:0,4450 angegeben worden sind, und nun steht in den Zahlenkolonnen: (414): (001) =  $73^{\circ}$ 58′, (411): (414) =  $58^{\circ}$ 42′. Der erste vergleichende Blick auf diese Zahlen und die angegebenen Konstanten ist überzeugend genug, um zu schließen, daß dieselben an einem nicht zu beseitigenden Widerspruche leiden.

Welche Zahlen sind aber vorzuziehen?

Zweifellos sind es die der Kolonnen, und zwar weil 1. die beobachteten Zahlen durch die berechneten kontrolliert werden, 2. weil bei den graphischen Operationen selbst jeder nicht zu kleine Fehler sofort ersichtlich wird. Natürlich treffen wir auch hier einige nicht übereinstimmende Werte, wie z. B. in den Angaben (331): (001) = 84°38′ und (031): (001) = 77°11′. Trotzdem haben wir aber die genügende Anzahl der Übereinstimmungen, um das Diagramm abzufassen.

Jedenfalls ist die Benutzung der üblichen Konstanten schon deshalb nicht empfehlenswert, weil die graphischen Operationen der Abfassung des Diagramms auf Grund derselben weder die einfachsten und kürzesten, noch die genauesten sind.

Ich habe mir gestattet, so viele Beachtung den Schwierigkeiten zu schenken, mit welchen die Benutzung des gegebenen Materials verbunden ist, sogar wenn darunter das Zuverlässigste und am besten Korrigierte zur Benutzung kommt. Es geschah dies mit dem Wunsch zur Überzeugung zu bringen, daß es ganz unentbehrlich ist, die Resultate der krystallographischen Forschung in anderer Form darzulegen, welche am besten die Einfachheit und Genauigkeit der graphischen Operationen garantiert und eine schwerfällige und dabei ganz unproduktive Arbeit überflüssig gemacht hätte.

Dazu kommt noch der Umstand hinzu, daß gegenwärtig an diesen Operationen auch reine Chemiker Anteil nehmen, und es ist zu erwarten, daß mit der Zeit diese Teilnahme stets zunehmen wird. Um ihnen mehr den Weg zu öffnen, ist es sehr wichtig, alles nutzlose zu beseitigen und alles schwierige zu erleichtern.

Es ist aber kaum zu bezweifeln, daß das Schwierigste in den Operationen der praktischen Krystallographie die Rechnungen sind.

Und gerade das jetzt am meisten zur Anwendung kommende Rechnungssystem ist ein solches, welches ganz nutzlos die betreffenden Operationen komplizierter macht, als es dem Wesen nach nötig ist; es stellt im Grunde solche Konstanten als die Charakteristik der Krystalle selbst auf, welche, weder unbedingt nötig sind für den vorgestellten Zweck, noch solcher Natur sind, daß sie am leichtesten auf mathematischem Wege ermittelt werden können; gerade im Gegenteil ist ihre Ermittelung mit besonderen Schwierigkeiten verbunden.

Schon in früheren Jahren habe ich mich immer gefragt, wozu diese schwierige Arbeit vorgenommen wird? Jetzt ist diese Sachlage schon unzulässig, was für jeden klar ist, der an dem Fortschritt der Krystallographie der letzten Zeit teilgenommen hat.

In dieser Arbeit will ich die Operationen darlegen, welche sich in der letzten Zeit bei uns mehr und mehr eingewurzelt haben und demgemäß auch in Elementarlehrbüchern Platz finden.

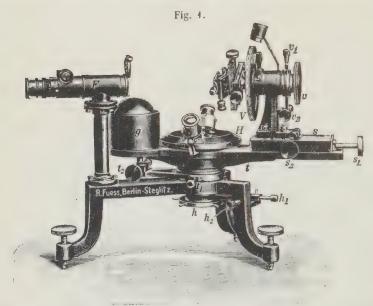
In erster Linie meine ich das System der zonalen Rechnungen, welchen die Anwendung der bipolaren sphärischen Koordinaten zugrunde liegt.

Bei der Anwendung dieses Systems in reiner Form werden die Konstanten ohne jede Rechnung, einfach aus der Beobachtung bzw. Messung an dem Goniometer ermittelt; die nötigen krystallographischen Berechnungen reduzieren sich aber auf einfache Additionen und Subtraktionen, sogar ohne Anwendung der Logarithmen.

Das Wesen dieses Systems wurde schon sehr klar in dieser Zeitschrift

46, 202 von Herrn Barker dargelegt.

Die detailliertere Darlegung derselben bildet den Hauptinhalt dieser Arbeit. Da aber die Anwendung derselben auf der Anwendung des Universalgoniometers gegründet ist, so beginne ich mit der Beschreibung des bei uns für die Arbeiten dieser Art angepaßten Typus desselben. Das letzte Modell des Goniometers für die krystallochemische Analyse wurde von Herrn Leiss in Berlin ausgeführt und ist in Fig. 1 dargestellt.



Wie man sieht, besteht dieses Goniometer wesentlich aus zwei Teilen, dem immobilen, mit dem nach dem geometrischen Mittelpunkte des Instrumentes gerichteten Fernrohre, und dem mobilen, welcher um die Vertikalaxe drehbar ist, wobei die letztere ebenfalls durch denselben Mittelpunkt hindurchgeht. Die Drehungswinkel werden an dem horizontalen Limbus (mit zwei Lupen) abgelesen; der innere Nonius hat aber noch eine andere, von der allgemeinen unabhängige Drehung; dadurch kann der Nullpunkt des Nonius auf einen beliebigen Punkt des Limbus eingestellt werden.

An der rechten Seite des mobilen Teiles sehen wir die großen Schlitten, auf denen die Säule befestigt ist, welche die (mobile) horizontale Drehaxe mit dem Justierapparate trägt. Diese Axe geht ebenfalls durch den erwähnten Mittelpunkt.

An der linken Seite des mobilen Teiles erblickt man noch das Gegengewicht g, welches zugleich zur bequemen Drehung des mobilen Teiles benutzt werden kann.

Zweifelhaft ist die Notwendigkeit der Beschreibung der weiteren Details des Apparates, da dieselben allen Fachmännern gut bekannt sind.

Ich halte es für wesentlicher, die Erklärung zu geben, warum die früher (übrigens schon vor ziemlich vielen Jahren) dem Instrumente beigegebene Autokollimationsvorrichtung jetzt ganz beseitigt ist, ebenso wie die Anwendung von zwei Fernrohren.

Die beiden genannten Vorrichtungen können gute Dienste nur bei ausgezeichnetem krystallographischem Materiale leisten; gerade aber bei der Ausführung der krystallochemischen Analyse liegt meist sehr unvollkommenes krystallographisches Messungsmaterial vor, sodaß man es nicht zu selten sogar mit matten Flächen zu tun hat. Jedenfalls brauchen wir keinen Anspruch an eine besondere Genauigkeit zu stellen, wohl aber an möglichst rasche Ausführung der Operationen. Nun hat aber uns vieljährige Erfahrung gelehrt, daß allen vorgestellten Zwecken am besten diejenige Disposition entspricht, bei welcher das (Licht-) Signal möglichst weit von dem Instrumente aufgestellt wird, und seine Reflexion von den Krystallflächen nicht unter zu großen Winkeln stattfindet (etwa 20°—30°). Die Einstellung des Signals geschieht in relativer Dunkelheit (wodurch die schwächsten Reflexe und sogar der von matten Flächen herrührende Schimmer gut sichtbar sind); für die Ablesung und Einschreibung kann eine gewöhnliche elektrische Lampe dienen.

Die auf beiden Limben abgelesenen Zahlen sind die beiden sphärischen Koordinaten einer Krystallfläche; durch dieselben wird die Lage des Poles auf der Sphäre eindeutig und ganz genau bestimmt, d. h. je zwei solchen Koordinaten entspricht eine einzige Fläche, welche durch den Pol vertreten ist; aber daraus folgt keineswegs, daß jeder einzigen Fläche auch eindeutig ein Paar bestimmter sphärischer Koordinaten entspricht; in der Tat kann jede solche durch zwei verschiedene Koordinatenpaare ausgedrückt werden.

Diese Behauptung wird sogleich begreiflich, wenn man zuerst beachtet,

daß die Ablesungszahlen auf dem horizontalen Limbus die sphärischen Strecken von einem bestimmten Punkte (den geographischen Breiten entsprechend, wenn diese durch ihre zu  $\frac{\pi}{2}$  komplementären Größen ersetzt werden, d. h. nicht von dem Äquator, sondern vom Pole zählen) ausdrücken; wir bezeichnen diese Koordinaten durch den Buchstaben  $\varrho$ ; die Ablesungszahlen auf dem vertikalen Limbus drücken die sphärischen Winkel (entsprechend den Winkeln zwischen Meridianen bzw. geographischen Längen) aus; diese Koordinaten werden durch  $\varphi$  bezeichnet.

Insbesondere wenn die Fläche zur mobilen (horizontalen) Axe senkrecht steht, wird die Zahl  $\varphi$  unbestimmt ( $\frac{9}{2}$ ), während  $\varrho$  natürlich gleich

 $0^{\circ}$  0' wird; in der Tat behalten die Koordinaten dieselben Größen bei vollständiger Umdrehung um die mobile Axe, da dabei der beobachtete Relex seine Lage nicht ändert. Diese Lage des Instrumentes ist die Nullage, und der Pol der Fläche ist gerade derjenige Punkt auf der Sphäre, von welchem ab die sphärischen Koordinaten  $\varrho$  als die sphärischen Abstände von demselben gezählt werden. Drehen wir den mobilen Teil des Instrumentes um  $90^{\circ}$ 0' aus dieser Lage, so erhalten wir  $\varrho = 90^{\circ}$ 0' (bzw.  $270^{\circ}$ 0'), und die Gesamtheit der Flächen dieser speziellen Lage bilden eine Zone (Vertikalzone).

Nun denken wir, daß in dem Komplex eine Fläche von der Lage A (Fig. 2) vorhanden ist; es sei dabei der Punkt J der Pol der Vertikalaxe des Goniometers.

Um die sphärischen Koordinaten der Flächen zu bestimmen (also die Winkel  $\varphi$  und  $\varrho$  Fig. 2), müssen wir zwei solche Drehungen ausführen, daß der Pol A in die Lage des Nullpunktes 0 kommt. Diese Operation

Fig. 2.

läßt sich aber auf zwei verschiedene Arten ausführen: 1.°zuerst drehen wir den Krystall um den Winkel  $\varphi$  (Drehungsaxe — die mobile Axe, welche bei der Nullage durch den Pol 0 vertreten ist); der Pol A kommt dann in die Lage A'; wir drehen um die Vertikalaxe J um Winkel  $\varrho$ ; der Pol A ist in die Lage 0 gekommen, die Aufgabe ist gelöst, und die beiden Koordinaten  $\varphi$  und  $\varrho$  sind bestimmt; 2. wir drehen in entgegengesetzter Richtung um den Winkel  $2\pi - \varphi$  und der Pol A

kommt in die Lage A''; dann drehen wir um die Axe J um den Winkel  $-\varrho$  1) (d. h. in entgegengesetzter Richtung) und der Pol A ist wieder in die Lage 0 gekommen; jetzt sind aber die Koordinaten  $2\pi-\varphi$  und  $-\varrho$  bestimmt; den beiden Koordinatenpaaren kommt also genau dieselbe reelle Bedeutung zu: beide sind die sphärischen Koordinaten des Punktes A.

Diese Zweideutigkeit dient uns gerade zur Prüfung der Genauigkeit in der Perpendikularität beider Hauptaxen des Instrumentes, der immobilen J und der mobilen M. Zu diesem Zwecke kleben wir an die Stelle des Krystalles eine polierte Fläche (bei uns üblich das Kugelsegment) in der Lage der Vertikalzone (wozu natürlich eine Justierung nötig ist) und dann drehen wir um die beiden Axen J und M um den Winkel 180° 0′; kehrt das Signal nicht genau in seine anfängliche Stelle zurück, so lesen wir die Differenz ab, welche zweimal größer ist als die gesuchte Exzentrizität des Instrumentes.

<sup>1</sup> Wenn auf dem horizontalen Limbus der Winkel  $\varrho$  sich als eine bestimmte Zohl ablesen läßt, so läßt sich —  $\varrho$  als die Zahl 360° —  $\varrho$  ablesen.

Bevor man aber zur systematischen Messung übergeht, führt man noch die Operation der Justierung aus.

Bis jetzt haben wir drei verschiedene Justierungsverfahren unterschieden: 1. Justieren nach einer Fläche, 2. Justieren nach der Vertikalzone und 3. Justieren nach einer Symmetrieaxe (falls eine solche vorhanden ist, wie z. B. eine zweizählige Symmetrieaxe in monoklinen Krystallen, eine dreizählige Symmetrieaxe für Rhomboëder u. dgl.).

Bei der Justierung erster Art stellt man die Fläche A, nach welcher man justiert, in die zur mobilen Axe genau senkrechte Lage. Insbesondere kann der Pol dieser Fläche auf dem stereographischen Netze durch den Punkt 0 (Fig. 2) vertreten sein, aber dies ist nicht notwendig, da man natürlich diesem Pole auch zwei andere Lage auf dem Netze zuschreiben kann. Wenn z. B. keine zur Fläche A senkrechte Zone vorhanden ist, so empfiehlt es sich, den Pol von A in die Lage von J zu bringen und dabei den Komplex so zu orientieren, daß der Projektionskreis des Netzes einer der wichtigsten Zonen des Komplexes entspricht (selbst dann, wenn von dieser Zone allein die Fläche A vertreten ist).

Bei der Justierung zweiter Art klebt man den Krystall so, daß die Vertikalaxe des Krystalles in die der mobilen Axe M parallele Lage kommt. Der Pol dieser Axe wird in dem Netze durch den Punkt 0 vertreten.

Bei der Justierung dritter Art bringt man in dieselbe Lage die Symmetrieaxe.

Wie man aus dem weiteren ersieht, verbleiben jetzt diese drei Justierungsarten nur als die vorläufigen Operationen des ersten Studiums des vorliegenden Komplexes; im Resultate bestimmt man auf graphischem Wege das Komplexsymbol (also auch die richtige Aufstellung), was eigentlich für die Zwecke der krystallochemischen Analyse zureichend ist. Die Art der Justierung hängt dabei von dem Habitus der Krystalle ab, und es ist eine Sache von geringem Belang, ob diese oder eine andere Justierungsart vorgenommen wurde.

Geht man aber zur genauen Beschreibung des Komplexes über, so ist es nötig, stets nur die Justierung erster Art auszuführen, und dabei is die Fläche A, nach welcher man justiert, eine besonders ausgewählte, als eine der beiden Grundflächen des Komplexes.

Gerade bei dieser Justierung ermittelt man durch direkte Ablesung die erforderlichen Konstanten im allgemeinen ohne jede Rechnung und nur in dem Falle der triklinen Krystalle mit Berechnung von zwei (aus fünf) Konstanten aus bestimmten Formeln.

Ich erlaube mir noch einmal die Vorteile<sup>1</sup>) hervorzuheben, welche durch die Messungen dieser Art erzielt werden.

<sup>4)</sup> Zum ersten Male habe ich von diesen Vorteilen schon im Jahre 1889 in den Verhandl. d. K. Min. Ges. zu St. Petersburg 27, 458 berichtet.

- 1. Die Justierung, und dabei eine sehr rasch auszuführende (nicht über fünf Minuten für die Justierung erster Art), wird nur ein einziges Mal ausgeführt.
- 2. Jede Einstellung einer Fläche gibt zugleich zwei sphärische Koordinaten, wodurch die Lage der Fläche eindeutig bestimmt wird. Alle Schwierigkeiten, welche bei der Konstatierung der Identität einer Fläche bei zwei verschiedenen Messungen entstehen, fallen vollständig weg. Umsomehr werden die dabei leicht begangenen Fehler unmöglich, wodurch zugleich die geforderte Intensität der Arbeit erniedrigt wird.
- 3. Da die Abfassung des Diagramms sich gleichzeitig mit der Messung vollzieht, so führt man gleichzeitig auch die Verifikation der Messungszahlen aus; wenn z. B. drei oder mehr Pole nur annähernd, aber nicht genau auf einen Großkreisbogen fallen, so wäre ein Fehler in der Ablesung zu erwarten, und auf diese Weise kontrolliert man leicht die Lagen aller Pole.

Das wichtigste ist aber 4. daß, wenn eine geringe Anzahl der wichtigsten Flächen schon durch die betreffenden Pole auf dem Diagramm Platz gefunden haben und mit großer Wahrscheinlichkeit daraus die richtige Aufstellung ermittelt worden ist, ist es sehr leicht, auf graphischem Wege die Pole der übrigen wichtigen Komplexflächen zu bestimmen und weiter zu kontrollieren, ob dieselben wirklich an dem zu messenden Krystalle vertreten sind, sei es nur in Spuren oder vielleicht als matte Flächen. Dabei erhält man mit graphischer Genauigkeit auch die Koordinaten der matten Flächen. Somit erscheint es ganz unmöglich irgend welche wichtige Komplexfläche außer acht zu lassen.

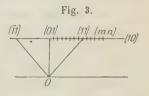
Vielleicht nicht weniger wichtig ist 5. daß, wenn in einer Flächenzone nicht weniger als vier Flächen (von parallelen abgesehen) vertreten sind, man sofort, mit den Tabellen der natürlichen Tangenten in der Hand, die beobachteten Zahlen ausgleichen und somit von Anfang an für die beobachteten Zahlen viel genauere Werte ermitteln, als es durch unmittelbare Beobachtung möglich ist. Es ist wünschenswert, diese Operation der Ausgleichung früher auszuführen, als der zu messende Krystall abgenommen ist; bei Vielfältigkeit der beobachteten Reslexe und Ungewißheit, welcher davon der richtige ist, kann dies besser durch die Operation der Ausgleichung geschehen.

Dasselbe gilt auch für die Winkel  $\varphi$  zwischen den Grundzonen, und gerade der Umstand, daß man diese Winkel fast mit demselben Genauigkeitsgrade aus der direkten Beobachtung entnehmen kann, wie die Flächenwinkel, macht die Anwendung des ausschließlich einfachen Systems der zonalen Rechnungen ausführbar.

Nun gehe ich zur Ableitung der einfachsten Formel über, welche die spezielle Wichtigkeit der Winkelgrößen  $\varphi$  bedingen 1).

Es sei (Fig. 3) 0 die gnomonische Projektion einer Fläche, welche mit der Projektionsfläche identisch ist; es seien (10), (11), (01), (11) ... eine Zone von Flächen ebenso durch Pole der gnomonischen Projektion vertreten, wobei speziell (10) durch den endlich entfernten Pol vertreten ist.

Die ersten vier Flächenpole bilden vier harmonische Punkte auf der Geraden, welche die gnomonische Projektion der Zone ist, und zwar (10) mit (01) bilden das eine und (11) mit (11) bilden das zweite konjugierte Punktpaar; demzufolge sind die Strecken (11): (01) und (01): (11) gleichgroß und bilden zugleich die Einheitsstrecken der



Zone; jede der Flächen bestimmt mit der Fläche 0 eine Zone, welche durch eine Gerade vertreten ist, und diese Geraden befinden sich in perspektiver Lage mit den vier harmonischen Polen, folglich bilden sie von selbst harmonische Strahlen und können durch dieselben Indices bezeichnet werden wie die perspektiven Pole.

Dann haben wir eine sehr einfache Relation zwischen den drei dadurch bestimmten Winkelgrößen, und zwar:

$$2 \cot (01) = \cot (11) + \cot (\overline{1}1),$$

wenn diese Winkel sämtlich von der Geraden (10) ab gezählt werden.

Wenn wir die drei Winkel der Reihe nach durch  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  bezeichnen und die betreffenden Endstrecken durch  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$ , so finden wir in der Tat für die doppelten Flächen der drei Dreiecke

$$l_1 l_2 \sin(l_1 l_2) = l_1 l_2 \sin(\alpha_2 - \alpha_1) = l_2 l_3 \sin(l_2 l_3) = l_2 l_3 \sin(\alpha_3 - \alpha_2);$$
 folglich

 $l_1 (\sin \alpha_2 \cos \alpha_1 - \cos \alpha_2 \sin \alpha_1) = l_3 (\sin \alpha_3 \cos \alpha_2 - \cos \alpha_3 \sin \alpha_2).$ 

Beachtet man noch die Relation:

$$l_1:l_3=\sin\,\alpha_3:\sin\,\alpha_1,$$

so erhalten wir durch Substitution und Division durch  $\sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin \alpha_3$  die bekannte Miller'sche Gleichung:

$$2 \cot \alpha_2 = \cot \alpha_1 + \cot \alpha_3. \tag{A}$$

Jetzt steht uns aber bevor, dieselbe für eine beliebige Fläche (mn) gültig zu machen.

<sup>1)</sup> Zuerst in den Annalen des Berginstituts zu St. Petersburg 4, 65 erschienen. Jetzt findet sich die Ableitung dieser und anderer Formeln in den Sitzungsber. d. math. phys. Kl. d. K. Bayer. Akad. d. Wiss. 1913 in der Arbeit »Die Grundformeln der sphärischen und ebenen Tetragonometrie«.

Nun lehrt uns die Theorie der gnomonischen Projektion, daß der Pol von (mn) sich dadurch ermitteln läßt, daß man die Einheitsstrecke (04:14) in n gleiche Strecken teilt und m solche Teile von dem Punkte (04) annimmt. Auf diese Weise ist es sehr leicht diese allgemeine Gleichung in der Form

$$n \cot g (mn) = (n - m) \cot g (01) + m \cot g (11)$$
 (B)

abzuleiten. Für (04) erhalten wir daraus die Identität  $\cot g (04) = \cot g (04)$  und für (14) die Identität  $\cot g (14) = \cot g (14)$ ; endlich für (14) erhalten wir  $\cot g (14) = 2 \cot g (04) - \cot g (14)$ , also die mit (A) identische Gleichung.

Aus der Gleichung (B) ist ersichtlich, daß, wenn zwei Winkelgrößen und die betreffenden Zonenindices bekannt sind, vermittelst einfacher Addition bzw. Substraktion jeder andere durch die Indices bestimmte Winkel in der Form der Cotangenten zu berechnen ist. Die Tabellen der natürlichen Cotangenten lassen uns auch die Winkelgröße selbst bestimmen.

Noch genauer ist die Formel (B) so zu interpretieren: es seien zwei Grundwinkel (01) und (11) in der Zone gegeben; es läßt sich leicht mittelst derselben jeder durch die Zonenindices (mn) bestimmte Winkel berechnen.

Jetzt ist es begreiflich geworden, wie man die oben erwähnte Ausgleichung der Winkel ausführt, wenn in einer Zone drei Winkel durch Messung bestimmt sind. Wir denken uns einen Krystall nach der Fläche 0 justiert; jede andere Fläche bestimmt mit derselben eine Zone, und auf diese Weise läßt sich eine Reihe von Zonen erhalten, deren Winkelgrößen durch die einfache Relation der Gleichung (B) verbunden sind. Als unabhängige Winkel fungieren nur zwei; alle anderen lassen sich nach dieser Formel berechnen und zugleich mit den direkt abgelesenen Winkelgrößen vergleichen, und dieser Vergleich mit der Schätzung des relativen Wertes der beobachteten Winkelgrößen führt uns zu der geforderten Ausgleichung. Für die Rechnung ist aber nur die Tabelle der natürlichen Cotangenten nötig.

Somit ist klar, daß diese einfachste Methode der Krystallmessung zugleich die genaueste ist.

Wählen wir für die Justierung noch eine andere Fläche aus und wiederholen die entsprechenden Operationen, so finden wir, daß damit alle zur Bestimmung der Konstanten und zur Berechnung der Koordinaten nötigen Operationen schon fertig sind.

Also, sind zwei Messungsreihen, in welchen zwei verschiedene Flächen für die Justierung angenommen sind, ausgeführt, so werden die geometrischen Konstanten unterwegs ohne jede Rechnung ermittelt, da die betreffenden Winkel direkt gemessen werden; alle anderen nötigen Berechnungen (der Koordinaten) reduzieren sich auf einfache Additionen und Subtraktionen der Cotangenten.

Für die fünf Konstanten eines triklinen Krystalles werden: 1. der Winkel zwischen beiden Grundflächen (nach welchen man die Justierung vollzieht), 2. zwei Paar Grundwinkel 1) der beiden Zonen (deren Axenpole die Pole der beiden Grundflächen sind) angenommen.

Wenn für einen triklinen Krystall drei von der geforderten Konstanten sogar bei einer Justierung direkt aus der Beobachtung entnommen werden können, sodaß die zweite Justierung einfach durch Berechnung zweier anderer Konstanten ersetzt werden kann (wozu stets die Anwendung der einfachen Formeln zur Berechnung der sphärischen Dreiecke dienlich sind), so sind schon für monokline Krystalle (um so mehr für die übrigen Syngoniearten) zwei Justierungen nicht notwendig, da es selbstverständlich ist, daß, wenn wir für die Grundflächen zwei symmetrische Flächen auswählen, so sind die beiden Winkelpaare (2) die gleichen, und es ist auch keine weitere Berechnung überhaupt nötig.

Somit ist die Theorie dieses Systems der Berechnungen erschöpft. Das Vorhandensein von zwei Grundflächen und ihren Polen bedingt, daß die Koordinaten dieses Systems die bipolaren genannt werden.

Der Anschaulichkeit wegen in der Anwendung der Theorie will ich noch eine Reihe Beispiele angeben.

Als erstes und zugleich vielleicht komplizierteres entnehme ich meinem Elementarlehrbuche der Krystallographie das Beispiel des trigonaloiden, triklinen Anorthits<sup>2</sup>) (Diagramm Taf. I).

Denken wir die Flächenpole a=(014) und b=(104) als die Pole der bipolaren Koordinaten angenommen und den Winkel  $59^{\circ} \, 29'$  zwischen den Polen; die Zahl ist also die erste Koordinate (Taf. 1).

Die Koordinaten bei dem Pol a seien:  $|04| = 124^{\circ}16'$  und  $|14| = 73^{\circ}27'$ , > > > b >  $|04| = 127^{\circ}47'$  >  $|14| = 79^{\circ}59'$ .

Es sei endlich die Kombination gegeben, und es sind die Koordinaten jedes Flächenpoles derselben zu berechnen.

Dann ergibt sich:

	170		010	001	110	447	474	744
	61038'							38° 6′
701	121 7	79 59	127 47	79 59	106 40	127 47	41 33	127 47
Pol	444	713	473	137	317	737	317	773
071	91040'	58°4′ 9	1039'	91039'	124°16′	38° 6′	159°14′	38° 6′
101	98 0	98 0 6	3 43 4	27 47	98 0	159 32	41 33	41 33

Die unterstrichenen sind diejenigen Koordinaten, welche zu berechnen noch bevorsteht; fast allen Berechnungen liegt die Formel (B) zugrunde, und hier ist nur zu zeigen, wie dieselbe zur Anwendung kommt.

<sup>1)</sup> Diese Winkel werden stets von der Zone der beiden Grundflächen an gerechnet.

<sup>2)</sup> Сокращенный курсъ кристаллографіи. С. Петербургъ 4940, S. 253.

Beginnen wir mit den Koordinaten von (110).

Für den Pol (011) haben wir 
$$\begin{vmatrix} 011 \\ 104 \end{vmatrix} = (111) = |10|$$
 und  $\begin{vmatrix} 011 \\ 141 \end{vmatrix} = (011) = |01|$ ,

\* \* (101) \* \*  $\begin{vmatrix} 101 \\ 011 \end{vmatrix} = (111) = |10|$  \*  $\begin{vmatrix} 101 \\ 141 \end{vmatrix} = (101) = |01|$ .

Folglich für den

Pol (011) haben wir 
$$\begin{vmatrix} 0111 \\ 110 \end{vmatrix} = (1111) = (1111) + 2(011) = |10| + 2|01| = |12|$$
  
\* (101) \* \*  $\begin{vmatrix} 101 \\ 110 \end{vmatrix} = (1111) = (1111) + 2(1011) = |10| + 2|01| = |12|$ 

Also

$$2 \cot |12| = \cot |01| + \cot |11| = \cot |124^{\circ}16' + \cot |73^{\circ}27'|$$
$$= -0.68130 + 0.29716$$

und daraus

$$\cot |12| = -0.19206 = \cot |100^{\circ}52'|$$

und

 $2 \cot |12| = \cot |127^{\circ} 47' + \cot |79^{\circ} 59'| = -0.77521 + 0.17663$  und daraus

$$\cot |12| = -0.29929 = \cot |106°40'.$$

Für die Koordinate von (171) bei (701) finden wir folgendes:

$$\begin{vmatrix} 704 \\ 474 \end{vmatrix} = (424) = 2(444) + (707) = |24|.$$

Also

 $\cot |24| = -\cot |04| + 2\cot |14| = +0.77524 + 2 \cdot 0.47663 = \cot |41^{\circ}33'|$ 

Für die Koordinate von (111) bei (011) finden wir:

$$\begin{vmatrix} 10\overline{14} \\ |\overline{144} \end{vmatrix} = (\overline{2}\overline{1}\overline{1}) = 2(\overline{1}\overline{1}) + (011) = |21|.$$

Also

 $\cot |21| = -\cot |01| + 2\cot |11| = 0.68130 + 0.59432 = 1.27562 = \cot 38^{\circ}6'.$ 

Für die Koordinaten von (111) bei beiden Polen erhalten wir:

$$\begin{vmatrix} 0\overline{1}1\\ 411 \end{vmatrix} = (\overline{2}11) = 2(\overline{1}\overline{1}1) + 3(011) = |23|.$$

Also

 $3 \cot |23| = \cot |01| + 2 \cot |11| = -0.68130 + 0.59432 = 3 \cot |910|40'.$ 

und

$$\begin{vmatrix} \overline{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 4 \end{vmatrix} = (\overline{1} & 2\overline{1}) = 2 (1111) + 3 (\overline{1} & 0\overline{1}) = |23|.$$

Also

 $3 \cot |23| = \cot |04| + 2 \cot |44| = -0.77524 + 0.35326 = 3 \cot 98^{\circ}0'.$ Für die Koordinate von (743) bei (074) finden wir:

$$\begin{vmatrix} 0\overline{1}1 \\ \overline{1}13 \end{vmatrix} = (\overline{1}\overline{1}\overline{1}) = 4(\overline{1}\overline{1}\overline{1}) + 3(0\overline{1}1) = |43|.$$

Also

 $3 \cot |43| = -\cot |04| + 4 \cot |14| = 0.68130 + 1.18864 = 3 \cot |5804|.$ 

Für die Koordinate von (173) bei (701) finden wir:

$$\begin{vmatrix} \overline{104} \\ 4\overline{13} \end{vmatrix} = (144) = 4(114) + 3(\overline{104}) = |43|.$$

Also

 $3 \cot |43| = -\cot |04| + 4 \cot |44| = 0.77524 + 0.70652 = 3 \cot |63°43'$ 

Für die Koordinate (311) bei (011) finden wir:

$$\begin{vmatrix} 0\overline{1} & 1 \\ 3\overline{1}\overline{1} \end{vmatrix} = (233) = -2(\overline{1}\overline{1}\overline{1}) + (011) = |\overline{2}1|.$$

Also

 $\cot |\overline{2}4| = 3 \cot |01| - 2 \cot |11| = -2.04390 - 0.59432 = \cot |159^{\circ}14'$ 

Für die Koordinate (131) bei (101) finden wir:

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ \bar{1} & 3 & \bar{1} \end{vmatrix} = (\bar{3}\bar{2}\bar{3}) = -2(111) + (\bar{1}0\bar{1}) = |\bar{2}1|.$$

Also

 $\cot |\overline{2}4| = 3 \cot |04| - 2 \cot |14| = -2,32563 - 0,35326 = \cot |159°32'.$ 

Die Formel (B), nach welcher somit alle Koordinaten berechnet sind, ist aber für die Koordinaten der Flächen der Hauptzone unanwendbar. Dazu ist aber die besondere Formel

$$\cot (ae') = \frac{4 - k \cdot \cos(ab)}{k \cdot \sin(ab)}, \text{ wo } k = \frac{\cot g_a |44| - \cot g_a |04|}{\cot g_b |44| - \cot g_b |04|}$$
 (C)

geeignet, welche selbst aus der Formel (B) abgeleitet wurde 1

Hier bedeutet e' der Pol von der Lage, welche jetzt durch (170) vertreten ist.

Jetzt haben wir

$$k = \frac{0,29716 + 0,68130}{0,17663 + 0.77521} = \frac{0,97846}{0.95184}$$

Also

$$\cot(ae') = \frac{4 - 0.52197}{0.88560}$$
 (weil  $ab = 59^{\circ}29'$ ) =  $\cot 61^{\circ}38'$ .

Zieht man den minimalen Zeitaufwand in Betracht, welcher erforderlich ist, um alle diese Berechnungen vollständig auszuführen, so kann man sagen, daß die Angabe der tabellarischen Koordinatenzahlen jetzt von keiner großen Wichtigkeit mehr sind. Alle Beachtung muß nur denjenigen wenigen Zahlen geschenkt werden, welche zu Grundkonstanten des Komplexes dienen, und welche in dem kompliziertesten Falle der triklinen Syngonie durch fünf vertreten sind; sogar für die monokline Syngonie haben wir deren nur drei.

4) Für die Fläche 
$$e$$
, in diesem Falle  $(\overline{112})$ , besteht die Formel: 
$$\cot g \, (a \, e) = \frac{1 \, + \, k \cdot \cos \, (a \, b)}{k \cdot \sin \, (a \, b)}. \tag{D}$$

Da die Flächen e und e' in bezug auf a und b die harmonischen sind, so haben wir natürlich:  $2 \cot g(ab) = \cot g(be) + \cot g(be')$  und  $2 \cot g(ee') = \cot g(e'a) + \cot g(e'b)$ .

Nehmen wir die Fläche b für |10|, a für |01| und e für |11|, so berechnen wir alle übrigen Koordinaten der Hauptzone nach Formel (B). Ebenso können wir e' für |10|, e für |04| und a für |14| annehmen usw.

Es muß alle Aufmerksamkeit darauf gerichtet werden, diese Zahlen fehlerfrei zu schreiben. Übrigens haben wir hier keine negativen Werte, und dabei beziehen sich dieselben auf Grade und Minuten, sodaß überhaupt keine Schwierigkeit besteht dieselben fehlerfrei anzugeben.

Die Richtigkeit jeder tabellarischen Zahl ist aber in wenigen Minuten zu verifizieren.

Dieselben Zahlen sind zugleich am besten geeignet, darnach das Diagramm abzufassen.

Würden bei jeder Beschreibung einer neuen Krystallsubstanz solche Konstanten angegeben, so hätte der Autor der Beschreibung keine Zeit umsonst verloren und zugleich jedem Interessierenden viele Mühe bei der Abfassung des Diagramms erspart.

Um die Methode in ihrer Einfachheit zu demonstrieren, wollen wir Beispiele von Messungen neuer Substanzen, bzw. von erneuten Messungen angeben, welche in den letzten Jahren in unserem Mineralogischen Institut von Studierenden ausgeführt wurden und dabei die vollständige Berechnung der Koordinaten hinzufügen.

Der Einfachheit wegen werden aber die vier dem Komplex zugrunde stehenden Flächen einfach durch die Buchstaben a, b, c, d bezeichnet, dabei die zwei ersten als die Ausgangsflächen (den Polen des bipolaren Koordinatensystems entsprechend) genommen, sodaß in dem Pol a: |ab| = |10|, |ac| = |01|, |ad| = |11| und in dem Pol b: |ba| = |10|, |bc| = |01|, |bd| = |11| bezeichnet wird. Der Anschaulichkeit wegen ist jedem Beispiel das ihm zukommende Diagramm beigefügt.

# Beispiel 1.

Die Messung von Fenchylxanthogensäure  $C_{10}H_{17}OCS \atop C_{10}H_{17}OCS \rbrace S$  wurde von Herrn Eliashewicz ausgeführt (Taf. II oben).

Für die Krystalle wurde das Komplexsymbol 56° 46′ 1) gefunden,

— 2° 24′

$$a = 100;$$
  $b = (010);$   $(a = b);$   $c = (001);$   $d = (111).$   $(ab) = 94° 48';$   $|ac| = 90° 0';$   $|ad| = 41° 40'.$ 

(a = b) soll ausdrücken, daß |bc| = |ac| und |bd| = |ad|.

Die angegebene Kombination ist:

<sup>4)</sup> In der letzten Zeit werden in unserem Institut auch die Zahlen des Komplexsymbols berechnet, da es gelungen ist, dafür sehr einfache Formeln abzuleiten. Diese Formeln wurden in der Arbeit des Vers.s »Die Berechnung der Zahlen des Komplexsymbols» angegeben (Ann. d. Berginst. 4, 394).

Für die Koordinaten der Fläche (112) haben wir:

$$\begin{vmatrix} 100 \\ 112 \end{vmatrix} = [0\overline{2}1] = [001] + 2[0\overline{1}0] = |12|.$$

Also

 $2 \cot |12| = \cot |04| + \cot |14| = 0 + \cot (41^{\circ} 40') = 2 \cot (60^{\circ} 40').$ Für die Koordinate der Fläche (112) haben wir:

$$\begin{vmatrix} 100 \\ 1\overline{12} \end{vmatrix} = [0\overline{2}\overline{1}] = -[001] + 2[0\overline{1}0] = |\overline{1}2|.$$

Also

 $2 \cot |\overline{12}| = 3 \cot |01| - \cot |11| = 0 - \cot (41^{\circ}40') = 2 \cot (119^{\circ}20').$ Für die Koordinate der Fläche ( $\overline{1}32$ ) haben wir:

$$\begin{vmatrix} 100 \\ \overline{132} \end{vmatrix} = [0\overline{2}3] = 3[001] + 2[0\overline{1}0] = |32|.$$

Also

$$2 \cot |32| = -\cot |04| + 3 \cot |14| = 0 + 3 \cot (41^{\circ}40') = 2 \cot (30^{\circ}40').$$

#### Beispiel 2.

Die Messung der (von Herrn Koshelew dargestellten) neuen Modifikation von Abietinsäure mit dem Schmelzpunkt 143° wurde von Herrn Silantjew¹) ausgeführt (Taf. II unten).

Für die Krystalle wurde das Komplexsymbol  $37^{\rm o}$  0' gegeben; + 4° 0'

$$a = (0110);$$
  $b = (0011);$   $(a = b);$   $c = (1000);$   $d = (1110).$   $(ab) = 52^{\circ}0';$   $|ac| = 90^{\circ}0';$   $|ad| = 59^{\circ}12'.$ 

Die angegebene Kombination ist:

In diesem Falle ist eigentlich eine einzige Koordinate zu berechnen und zwar die der Fläche (2121).

$$\begin{vmatrix} 011 \\ 212 \end{vmatrix} = [12\overline{2}] = [100] + 2[01\overline{1}] = |10| + 2[01] = |12|.$$

Also

$$2 \cot |12| = \cot |01| + \cot |11| = \cot (59^{\circ}12') = 2 \cot (73^{\circ}24').$$

Folgende zwei Beispiele beziehen sich auf Mischkrystalle von Kampheroxim  $C_{10}H_{16}NHO$ ; dabei ist erwiesen, daß die Mischkrystalle von d- und l-Kampheroxim in den Grenzen 25 % bis 75 % isomorph sind. Andere Mischungen bilden eine andere Modifikation.

<sup>4)</sup> Записки Горнаго Института, IV, 276.

#### Beispiel 3.

Die Mischkrystalle des Kampheroxims in den Grenzen 25% bis 75%. Die Krystalle wurden von Herrn Köhl<sup>1</sup>) untersucht (Taf. III links).

Für dieselben wurde das Komplexsymbol 47 ermittelt;

$$a = (110);$$
  $b = (1\overline{1}0);$   $(a = b);$   $c = (001);$   $d = (101).$   $(ab) = 90^{\circ} 48';$   $|ac| = 86^{\circ} 54';$   $|ad| = 59^{\circ} 25'.$ 

Die angegebene Kombination ist:

Für die Fläche (014) erhalten wir:

$$\begin{vmatrix} 410 \\ 011 \end{vmatrix} = [471] = -[007] + [170] = -[10] + [01] = [71].$$

Also

$$cotg|11|=2cotg|01|-cotg|11|=2cotg(86°54')-cotg(59°25')=cotg(115°49').$$
Für die Fläche (111) erhalten wir:

$$\begin{vmatrix} 110 \\ \overline{1}11 \end{vmatrix} = [1\overline{1}2] = -2[00\overline{1}] + [1\overline{1}0] = -2[10] + [01] = |\overline{2}1|.$$

Also

$$\cot |\overline{2}1| = 3 \cot |01| - 2 \cot |11| = 3 \cot (86^{\circ}54') - 2 \cot (59^{\circ}25') = \cot (35^{\circ}33')$$

# Beispiel 4.

Andere Mischkrystalle von d- und l-Kampheroxim. Für diese wurde 40; +10

das Komplexsymbol 40 ermittelt (Taf. III rechts);

$$(ab) = 90^{\circ} 30'; |ac| = 83^{\circ} 2'; |ad| = 61^{\circ} 9'.$$

Die angegebene Kombination ist:

Für die Fläche (011) erhalten wir:

$$\begin{vmatrix} 110 \\ 011 \end{vmatrix} = [171] = -[007] + [170] = -[10] + [01] = [71].$$

Also

$$\cot g | \overline{11} | = 2 \cot g | 01 | - \cot g | 11 | = 2 \cot g (83^{\circ}2') - \cot g (61^{\circ}9') = \cot g (107^{\circ}3').$$

<sup>4)</sup> Ebenda, IV, 243.

Für die Fläche (171) erhalten wir:

$$\begin{vmatrix} 110 \\ 111 \end{vmatrix} = [11\overline{2}] = 2[007] + [170] = 2|10| + |01| = |21|$$

Also

$$\cot[21] = -\cot[01] + 2\cot[11] = -\cot[83^{\circ}2'] + 2\cot[61^{\circ}9'] = \cot[45^{\circ}35'].$$

Für die Fläche (111) erhalten wir:

Also

$$\cot |\overline{2}1| = 3 \cot |01| - 2 \cot |11| = 3 \cot (83^{\circ}2') - 2 \cot (61^{\circ}9') = \cot (126^{\circ}19').$$

### Beispiel 5.

Die Krystalle von Dinitroisopropyl  $(CH_3)_2$ . C.  $C(CH_3)_2$  (welche von NO,NO,

Herrn Demjanow dargestellt waren) wurden von Herrn Orelkin untersucht (Taf. IV).

$$3d; +44$$

3d; +4 1 Für dieselben wurde das Komplexsymbol 72 ; ? ermittelt;

$$a = (007); b = (111); c = (700); d = (010).$$
  
 $(ab) = 110^{\circ}29'; |ac| = 115^{\circ}47'; |ad| = 61^{\circ}50'; |bc| = 121^{\circ}22'; |bd| = 60^{\circ}10'.$ 

Die angegebene Kombination:

In diesem Beispiel ist nach der Formel (B) nur die Koordinate von (111) bei (001) zu berechnen. Wir erhalten dabei:

$$\begin{vmatrix} 00\overline{1} \\ \overline{1}11 \end{vmatrix} = [110] = [1\overline{1}0] + 2[010] = |12|.$$

Also

$$2 \cot |12| = \cot |01| + \cot |11| = -0.48306 + 0.53545 = 2 \cot |88^{\circ}30'$$
.

Da die Fläche (111) in der Ausgangszone liegt, so ist es nötig, die Formel  $\cot ae$   $\cot ae$   $\cot ae$   $\cot ae$   $\cot ae$   $\cot ae$  and  $\cot ae$  are all ae and ae and ae are all ae are all ae and ae are all ae are all ae are all ae and ae are all ae are all ae and ae are all ae are all ae are all ae and ae are all ae and ae are all ae are all ae are all ae and ae are all ae ar

Da aber diese Formel unmittelbar die Winkelgröße (ae) und nicht (ac')gibt, so ist noch nach der Formel (B) die Relation

$$2 \cot (ae) = \cot (ac') + \cot (ab)$$

zu berücksichtigen. Daraus ist aber leicht zu finden:

$$\cot \left(ae'\right) = \frac{2\left[1+k\cos\left(ab\right)\right]}{k\cdot\sin\left(ab\right)} - \cot \left(ab\right) = \frac{2+k\cdot\cos\left(ab\right)}{k\cdot\sin\left(ab\right)},$$

wo

$$k = \frac{\cot 64^{\circ}50' + \cot 64^{\circ}13'}{\cot 60^{\circ}10' + \cot 58^{\circ}38'} \quad \text{und} \quad \log k = 7,93494.$$

Nun läßt sicht leicht daraus  $(ac') = \cot 25^{\circ}24'$  berechnen.

Diese Beispiele, glaube ich, sind sehr dazu geeignet, zu der Überzeugung beizutragen, daß durch das vorgeschlagene Berechnungssystem 1. die Arbeit auf das erreichbare Minimum reduziert wird, und 2. die Möglichkeit fehlerhafter Angaben ebenfalls auf ein Minimum herabsinkt. Dazu muß man noch eines wichtigen Vorteils erwähnen, und zwar die Unabhängigkeit von der Aufstellung, was besonders bei der Anwendung der Konstanten zur krystallochemischen Analyse sich kundgibt. Dieser Vorteil hängt von der Anwendung der zonalen Indices für die Berechnungen ab, da dieselben sich als von den echten Flächenindices unabhängig betrachten lassen.

Die beigegebenen Diagramme erteilen allen ausgeführten Operationen völlige Anschaulichkeit zu.

Um aber an einer größeren Anzahl von Beispielen die Vielfältigkeit der Anwendungen dieses Berechnungssystems klar zu machen, erlaube ich mir, die Resultate der in unserem Mineralogischen Institut ausgeführten Messungen in kürzester Form anzugeben und lasse die Darstellung in der natürlichen Reihenfolge nach Syngoniearten folgen.

# Tetragonale Syngonie.

1. Tetraaminoacetalplatochlorid. Schmelzpunkt 130°-131°.

$$\begin{bmatrix} C_2H_5O > CH.CH_2NH_2 \\ C_2H_5O > CH.CH_2NH_2 \\ C_2H_5O > CH.CH_2NH_2 \end{bmatrix} Pt \left\langle \begin{matrix} NH_2CH_2.CH < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ NH_2CH_2.CH < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right] H_2.$$

Diese Substanz wurde von Herrn Orelkin dargestellt und die Krystalle
4 h
von demselben untersucht. Komplexsymbol 78°48'.

$$a = (100);$$
  $b = (010);$   $c = (001);$   $d = (111).$   $(ab) = 90°0';$   $(a = b);$   $|ac| = 90°0';$   $|ad| = 15°39'.$ 

Die angegebene Kombination:

2.  $\beta$ -Kamphosulfonsäurementhylester.

$$CH_3$$
 .  $CH$ 

$$CH_2$$

$$\dot{C}H_2$$

$$\dot{C}H_2$$

$$\dot{C}H$$

$$\dot{C}H$$

$$\dot{C}H$$

$$\dot{C}H(CH_3)_2$$

Die Substanz wurde von Herrn Tschugaew dargestellt; die Krystalle

wurden von Herrn Orelkin untersucht. Komplexsymbol 62° 38';

$$a = (100);$$
  $b = (010);$   $c = (001);$   $d = (111).$   $(ab) = 90^{\circ}0';$   $(a = b);$   $|ac| = 90^{\circ}0';$   $|ad| = 35^{\circ}47'.$ 

Die angegebene Kombination:

#### Rhombische Syngonie.

3. Oxalyltraubensäurediäthylester.

$$CH.O.CO.CO_2C_2H_5$$
  
 $\dot{C}H.O.CO.CO_2C_2H_5$ 

Die Substanz wurde von Herrn Tearu dargestellt, die Krystalle von

Herrn Ajwasow1) untersucht. Komplexsymbol 45°28';

$$+6^{\circ}15'$$

$$a = (0110);$$
  $b = (0011);$   $c = (1000);$   $d = (1121).$   $(ab) = 47°30';$   $(a = b);$   $|ac| = 90°0';$   $|ad| = 53°12'.$ 

Die angegebene Kombination:

Pol	1000	4407	0107	0011	2107
0440	90° 0′	126° 48′	66° 15′	47° 30′	110° 30′
0011	90 0	53 12	113 45	0 0	69 30

4. Codein  $C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3).HO$ .

Die Krystalle wurden aus Wasserlösung + 20° C. dargestellt und von

Herrn Ajwasow<sup>2</sup>) untersucht. Komplexsymbol 49° 10'; 10 81

$$a = (110);$$
  $b = (1\overline{1}0);$   $c = (001);$   $d = (101).$   $(ab) = 92^{\circ}16';$   $(a = b);$   $|ac| = 90^{\circ}0';$   $|ad| = 59^{\circ}56'.$ 

Die angegebene Kombination:

<sup>1)</sup> Ebenda, IV, 283. 2) Ebenda, IV, 279.

5. Dichlorfluorenon.

$$CH C C C CH$$

$$CH CH CH CH CH CH$$

Die Substanz wurde von Herrn Zwetkow (†) dargestellt; die Krystalle

von Herrn Ajwasow<sup>1</sup>) untersucht. Komplexsymbol 27° 22'.

$$a = (0110);$$
  $b = (0011);$   $c = (1000);$   $d = (1121).$   $(ab) = 60°2';$   $(a = b);$   $|ac| = 90°0';$   $|ad| = 65°51'.$ 

Die angegebene Kombination:

6. Dinitroäthylenbenzylamin.

$$CH = CH - CH_{2} \cdot N < CH_{2} \cdot N < CH_{2} \cdot CH_{2} \cdot NO_{2}$$

Die Substanz wurde von Herrn Demjanow dargestellt, die Krystalle

von Herrn Orelkin untersucht. Komplexsymbol 48;

$$a = (110);$$
  $b = (1\overline{1}0);$   $c = (001);$   $d = (101).$   $(ab) = 87^{\circ}10';$   $(a = b);$   $|ac| = 90^{\circ}0';$   $|ad| = 60^{\circ}37'.$ 

Die angegebene Kombination:

# Monokline Syngonie.

7. Triphenylessigsäurebornylester.

$$C_{6}H_{5} \cdot \dot{C} \cdot CO_{2} \cdot C_{10}H_{17} \\ \dot{C}_{6}H_{5} \cdot \dot{C} \cdot CO_{2} \cdot C_{10}H_{17}$$

Die Substanz wurde von Herrn Tschugaew und Glinin dargestellt.

Die Krystalle wurden von Herrn Orelkin untersucht. Komplexsymbol 44;

$$a = (\overline{1}10); \quad b = (\overline{1}10); \quad c = (001); \quad d = (011).$$
 $(ab) = 82^{\circ}39'; \quad |ac| = 90^{\circ}0'; \quad |ad| = 64^{\circ}43'; \quad |bc| = 90^{\circ}0'; \quad |bd| = 65^{\circ}59'.$ 

<sup>1)</sup> Ebenda, IV, 284.

Die angegebene Kombination:

Pol	700	110	110	014	4.4.4
110	50° 35′	0° 0′	82° 39′	64° 43'	46° 38′
110	133 14	82 39	0 0	65 59	90 0

8. Chloroplatinat.

$$CH_2 < \frac{CH_2}{CH_2} > C < \frac{NH_2.HCl}{NH_2.NH_2HCl.PtCl_4}$$

Diese braunrote Substanz wurde von Herrn Demjanow dargestellt.

Die Krystalle wurden von Herrn Orelkin untersucht. Komplexsymbol 73.

$$a = (100); \quad b = (001); \quad c = (010); \quad d = (111).$$
 $(ab) = 86^{\circ}44'; \quad |ac| = 90^{\circ}0'; \quad |ad| = 69^{\circ}5'; \quad |bc| = 90^{\circ}0'; \quad |bd| = 51^{\circ}29'.$ 
Die angegebene Kombination:

111 Pol 400 040 004 447 711 90° 0′ 86° 44′ 69° 5′ 410° 55′ 0° 0' 69° 5' 100 004 86 44 90 0 0 0 54 29 51 29 128 31 474  $43\overline{3}$ 733  $4\bar{3}3$ Pol 433 69° 5′ 440° 55′ 440° 55′ 69° 5′ 4400 557 100 75 8 104 52 104 52 004 128 34 75 8

9. Dimethylseleniddijodpalladium,  $PdJ_2 2 (CH_3)_2 Se$ .

Diese schwarzroten Krystalle wurden von Herrn Orelkin untersucht.

Sie sind tafelig nach (111) und ihr Komplexsymbol 63;

$$a = (111); \quad b = (11\overline{1}); \quad c = (1\overline{1}0); \quad d = (100).$$
 $(ab) = 67^{\circ}46'; \quad |ac| = 90^{\circ}0'; \quad |ad| = 64^{\circ}33'; \quad |be| = 90^{\circ}0'; \quad |bd| = 69^{\circ}11'.$ 

Die angegebene Kombination:

10. Abietinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$ .

11. Isosylvinsäure  $C_{41}H_{60}O_5$  Sp. 165°  $\alpha_d = -88^\circ$ .

Die letzte von Herrn Koschelew dargestellte Substanz wurde in Krystallen erhalten, welche von Herrn Ajwasow<sup>1</sup>) untersucht wurde und sich 3d; +16°42'

mit denen von Abietinsäure identisch erwies. Komplexsymbol 45°58' — 0°58'

$$a = (1\overline{1}1); \quad b = (\overline{1}11); \quad c = (11\overline{1}); \quad d = (111).$$
  
 $(ab) = 95^{\circ}28'; \quad (a = b); \quad |ac| = 106^{\circ}45'; \quad |ad| = 44^{\circ}16'.$ 

<sup>4)</sup> Ebenda, IV, 286.

Die angegebene Kombination:

Pol	447	001	047	100	010
474	106° 45′	470 44'	106° 45′	106° 45′	440 16'
711	406 45	47 44	148 26	44 46	106 45

12. Menthylxanthogensäurebenzilester.

$$CH.CH_{3}$$

$$CH_{2} \bigcirc CH$$

$$CH_{2} \bigcirc CH$$

$$CO.O.CSCH_{2}.C \bigcirc CH = CH$$

$$CH = CH$$

Diese weingelbe Substanz wurde von Herrn Tschugaew dargestellt.

Die Krystalle wurden von Herrn Orelkin untersucht. Komplexsymbol 20.

$$a = (1011);$$
  $b = (\overline{1}011);$   $c = (010\overline{1});$   $d = (0110).$   $(ab) = 140^{\circ}18';$   $(a = b);$   $|ac| = 121^{\circ}49';$   $|ad| = 72^{\circ}50'.$ 

Die angegebene Kombination:

13. Dimethylselenid-Dichlorplatin  $2[(CH_3)_2Se]Cl_2Pt$ .

Diese Substanz wurde von Herrn Frizman dargestellt. Die Krystalle der-6:-11°51'

selben wurden von Herrn Ajwasow<sup>1</sup>) untersucht. Komplexsymbol 71°25′ +-1°23′

(die Krystalle sind nach 1000 dünntafelig);

$$a = (010\overline{4}); b = (1000); c = (0124); d = (10\overline{4}).$$
  
 $(ab) = 78^{\circ}9'; |ac| = 90^{\circ}0'; |ad| = 67^{\circ}55'; |bc| = 90^{\circ}0'; |bd| = 118^{\circ}6'.$ 

Die angegebene Kombination:

Pol	0101	1000	1017
0101	0° 0′	78° 9′	67° 55′
1000	78 9	0 0	118 6

14. Cholesterinxanthogensäuremethylester  $C_{27}H_{45}O.CS.S.CH_3$ .

Die Substanz wurde von Herrn Fomin dargestellt, die Krystalle von 6: 4°47'

Herrn Ajwasow<sup>2</sup>) untersucht. Komplexsymbol 36°45';
— 7°48'

$$a = (0\overline{1}01); \quad b = (0\overline{1}0); \quad c = (1000); \quad d = (1011).$$
 $(ab) = 130^{\circ}13'; \quad |ac| = 90^{\circ}0'; \quad |ad| = 59^{\circ}15'; \quad |bc| = 90^{\circ}0'; \quad |bd| = 55^{\circ}15'.$ 

<sup>4)</sup> Ebenda, IV, 282.

<sup>2)</sup> Ebenda, IV, 288.

Die angegebene Kombination:

Pol	0701	0110	0044	1011	2712
0701	0° 0′	130° 13′	55° 51′	59° 15′	73° 26′
0110	130 13	0 0	74 11	55 15	55 15

15. Dimenthyldiphenyldixanthogenid.

$$C_6H_5 > C < {{0S.S.C_{10}H_{10}} \atop {C_6H_5}} < C_{OS.S.C_{10}H_{19}}$$

Die hellgelbe Substanz wurde von Herrn Zwetaew (†) dargestellt, die 6: + 4°47'

Krystalle von Herrn Ajwasow<sup>1</sup>) untersucht. Komplexsymbol 35° 38′;
— 4° 48′

$$a = (0\overline{1}\overline{1}0); \quad b = (00\overline{1}\overline{1}); \quad c = (1000); \quad d = (1\overline{1}\overline{2}\overline{1}).$$
 $(ab) = 63^{\circ}36'; \quad (a = b); \quad |ac| = 92^{\circ}6'; \quad |cd| = 59^{\circ}24'.$ 

Die angegebene Kombination:

Pol	0107	0770	0727	1000	4407
0770	1210 48'	0° 0′	34° 48'	92° 6′	56° 24'
0011	58 12	63 36	34 48	92 6	123 36

#### Trikline Syngonie.

16. Dipropylselenid-dichlorpalladium  $2[(C_3H_7)_2Se].PdCl_2$ .

Diese Krystalle wurden von Herrn Orelkin untersucht. Komplex-40; -14.4.

symbol 45 ; -20;

$$a = (\overline{110}); \quad b = (\overline{110}); \quad c = (001); \quad d = (\overline{101}).$$

 $(ab) = 93^{\circ}4'; |ac| = 100^{\circ}57'; |ad| = 74^{\circ}52'; |bc| = 80^{\circ}54'; |bd| = 56^{\circ}29'.$  Die angegebene Kombination:

Pol 770 740 701 044 404 700 040 424 770 0°0′ 93°4′ 74°52′ 74°52′ 423°49′ 44°24′ 438°27′ 74°52′ 740 93 4 0 0 56 29 408 53 408 53 48 40 45 23 443 24

17. Dimethylselenid-dichlorpalladium  $2[(CH_3)_2Se].PdCl_2$ .

Diese dunkelkirschrote Substanz wurde von Herrn Frizman dargestellt, die Krystalle von Herrn Ajwasow<sup>2</sup>) untersucht. Komplexsymbol 3 h; + 43°44′ 5°24′

$$a = (010); b = (100); c = (001); d = (111).$$

 $(ab) = 86^{\circ}58'; |ac| = 105^{\circ}15'; |ad| = 56^{\circ}15'; |bc| = 109^{\circ}17'; |bd| = 55^{\circ}53'$ Die angegebene Kombination:

Pol	010	100	F00	017	407
010	0° 0′	86° 58′	105° 15′	405° 45′	56° 45′
100	86 58	0 0	109 17	53 53	109 17

<sup>1)</sup> Ebenda, IV, 290.

<sup>2)</sup> Ebenda, IV, 280.

Diese verschiedenen Beispiele mögen dazu beitragen, anschaulich zu machen, wie verschiedenartig die Konstanten ausgewählt werden können, zugleich auch, wie verschiedenartig dieselben den aus der Beobachtung ermittelten Zahlen angepaßt werden können. Diese Zahlen, wie schon erwähnt, sind von der Aufstellung ganz unabhängig; transformiert man die Indices, so sind nur anstatt der früheren die neuen Indices zu setzen. Die Zahlen selbst bleiben dann unberührt und werden vom Autor der Messung immer so ausgewählt, daß ihre Ermittelung durch die einfachste Operation geschieht.

Außerdem erlaube ich mir zu wiederholen, daß übrigens alle Beachtung nur den fünf Grundkonstanten zu schenken und stets besondere Sorge dafür zu tragen ist, daß diese fünf Zahlen fehlerfrei angegeben werden, weil die tabellarischen Zahlen schon so einfach daraus abzuleiten sind, daß sich kein schwerer Nachteil ergibt, wenn in diesen Zahlen etwaige Widersprüche mit den Grundzahlen entstehen.

In den meisten Fällen erhalten wir die Grundzahlen aus der direkten Messung. Sollte dies nicht der Fall sein, so stehen uns die schon fertigen Formeln der sphärischen Tetragonometrie zur Verfügung, um aus den gegebenen diejenigen zu berechnen, welche sachentsprechend sind 1).

Da es bei der Beschreibung jeder neuen Substanz nützlich ist, eine Zeichnung der äußeren Form einer typischen Kombination beizugeben, so wurde bei uns auch eine Methode für möglichst einfache Herstellung dieser Zeichnung ausgearbeitet.

Vorläufig wird eine Skizze entworfen, in welcher alle gezeichneten Flächen durch ihre Indices vermerkt sind; aus derselben muß deutlich werden, welche Flächen zum Schnitte kommen, also welche Schnittkanten in der Zeichnung zur Darstellung kommen.

Es bleibt also nur übrig, eine Änderung in der Orientierung der Flächenpole zweckmäßig auszuführen und daraus die Projektionen der Schnittkanten zu ermitteln.

Wie dies zur Ausführung kommt, ist durch das beigegebene Diagramm anschaulich gemacht, in welchem nämlich das Oktaëder und der Würfel zur Darstellung kommen <sup>2</sup>).

Diejenige Richtung, welche in der Zeichnung die vertikale Lage nehmen muß, wird nicht durch einen der Hauptpole des stereographischen Netzes, sondern durch einen Punkt C vertreten, welcher von einem dieser Pole um 25° absteht (Taf. V).

<sup>4)</sup> Diese Formeltabellen sind jetzt auch in deutscher Sprache erschienen in den Sitzungsber. d. k. Bayer. Akad. d. Wiss. 1913, S. 485—518, in der Arbeit Die Grundformeln der sphärischen und ebenen Tetragonometrie« (mit 3 Taf.).

<sup>2)</sup> Die Methode selbst und das Diagramm sind dem Lehrbuch des Verf.s »Die neuere Geometrie als die Grundlage des Zeichnens« (St. Petersburg 1907) entnommen.

Wird die (gnomostereographische) Projektion auf diesem Netze in erwähnter Orientierung dargestellt, so sind zunächst alle Pole der Projektion um den vertikalen Durchmesser (welcher durch die Ziffer 9 vermerkt ist) um die Winkelgröße  $20^{\circ}$  zu drehen. Auf diese Weise kommt der Punkt C selbst in die Lage des Punktes C', der Mittelpunkt A in die Lage des Punktes A' und die Pole des Oktaëders 1, 2, 3, 4 kommen respektive in die Lagen 1', 2', 3', 4'.

Nun wollen wir die Zeichnung vom Punkte A'' beginnen, welcher auf dem horizontalen Durchmesser liegt. Wie man sieht, sind aus demselben vier Projektionen von Oktaëderkanten zu ziehen. Dies läßt sich sehr einfach mit Hilfe derjenigen Pole von zwei Flächen ausführen, welche sich in der betreffenden Kante schneiden. Z. B. um die Gerade A''C'' zu finden, ziehen wir zuerst den Großkreis 1'2', welcher an zwei diametral entgegengesetzten Punkten des Projektionskreises fußt; nun ist durch A'' die zu dem respektiven Durchmesser senkrechte Gerade zu ziehen und dieselbe bis zum Schnittpunkte mit dem Radius AC' zu verlängern, und dann erhält man den Eckpunkt C'' des zu zeichnenden Oktaëders. Auf diese Weise finden wir leicht alle vier Punkte: B'', C'' und die beiden entgegengesetzten. Die Zeichnung des Oktaëders selbst ist dadurch wesentlich gegeben.

Der Übergang vom Oktaëder zum Würfel ist schon so einfach, daß es davon kaum zu erwähnen nötig ist.

Die Operationen sind aber genau dieselben, welche übrigens für beliebige, sogar für trikline Krystalle auszuführen sind.

St. Petersburg, K. Berginstitut.

# III. Das stereographische Netz als das Diagramm der Kegel.

Von

E. v. Fedorow in St. Petersburg.

(Hierzu Tafel VI.)

Es wird bald ein Vierteljahrhundert vergangen sein, seit der Verf. sich bei seinen universalgeometrischen und universaloptischen Arbeiten des stereographischen Netzes bedient hat. Es scheint, daß zurzeit dieses Netz eine allgemeinere Verbreitung erhalten hat; aber erst in dem letzten Jahre (1913) habe ich erkannt, daß diesem Netze eine besondere mathematische Bedeutung zukommt, daß dasselbe eigentlich zugleich das Diagramm der Kegel ist.

Denken wir den Mittelpunkt eines beliebigen Kegels in die Lage des Mittelpunktes einer Sphäre gebracht, so zeichnen die Schnittpunkte des Kegels auf der Sphäre eine Konoprime, bzw. eine Kurve II. Ordnung auf der Sphäre, welche sich von der ebenen Konoprime dadurch auszeichnet, daß sie nicht einen einzigen, sondern drei Mittelpunkte (eigentlich Punktpaare) besitzt, welche zueinander senkrechten Richtungen entsprechen.

Um die erwähnte Schlußfolgerung zu begründen, brauchen wir nur anzunehmen, daß die Konoprimen auf der Sphäre sämtlich so orientiert sind, daß in dem Punkte Z (vgl. das beigegebene Diagramm Taf. VI) sich ein Brennpunkt der Konoprimen befindet und daß ZB die Hauptaxe ist.

Für einen beliebigen Punkt ergibt sich dann, daß der sphärische Abstand von Z der halben Hauptaxe, und der Abstand von C den  $\left(\operatorname{zu}\frac{\pi}{2}\right)$  komplementären Winkel bildet in bezug auf die Größe der anderen halben Axe der Konoprime. Der durch den gegebenen Punkt gezogene Meridian aus C bildet mit dem Hauptkreis C + Z der Projektion den halben Winkel zwischen den Brennpunkten, und der durch denselben Punkt gezogene Meridian aus Z bildet mit demselben Kreis den halben Winkel zwischen

den zyklischen Punkten. Außerdem spielt der Mittelpunkt B in der Konoprime eine besondere Rolle, indem derselbe auf der Hauptaxe liegt und mit dem Brennpunkt Z einen rechten Winkel bildet. Dementsprechend sind zwei solche Punkte als fokale Gegenpunkte (Antifoci) zu bezeichnen, und dann ist es leicht die geometrische Bedeutung des Winkels zwischen dem Durchmesser BZ und demjenigen aufzufassen, welcher durch den gegebenen Punkt hindurchgeht.

Jeder figurative Punkt des Diagramms ist auf dem Netz durch sechs Koordinaten bestimmt, welche auf dem Netz unmittelbar ablesbar sind (das sind drei sphärische Abstände des Punktes von den Punkten Z, C und B und außerdem noch die drei eben erwähnten Winkel zwischen den Meridianen), und also sind diese sechs Koordinaten gerade die Konstanten der betreffenden Konoprime, für welche der Punkt der figurative ist.

Dieses Diagramm gibt der Gesamtheit der sphärischen Konoprimen und deren gegenseitigen Beziehungen eine solche Anschaulichkeit, daß es eine ganz leichte Aufgabe ist, die speziellen Gesamtheiten zu vereinigen, welche durch die Gleichheiten der wichtigen Eigenschaften sich natürlich verbinden lassen.

So bezeichnen z. B. die Meridiane aus Z die Gesamtheiten der Konoprimen, welche sich durch den gleichen Winkel zwischen zyklischen Punkten auszeichnen, und für die Meridiane aus C ist dies für die Winkel zwischen den Brennpunkten der Fall.

Auf den ersten Platz in dieser Beziehung ist die Eigenschaft der Konoprimen zu stellen, nicht nur in Paare von korrelativen, sondern sogar von verwandten polaren Konoprimen getrennt zu werden. Nun ist leicht einzusehen, daß polare Konoprimen diejenigen sind, welche durchfigurative Punkte ausgedrückt werden, die in bezug auf den Durchmesser B.D.1 symmetrisch sind.

In der Tat sind polare Konoprimen solche, welchen  $\left(zu \frac{\pi}{2}\right)$  komplementäre Werte der Halbaxen zukommen, und gerade dieses ist für die symmetrischen Punkte der Fall.

Daraus ist aber ersichtlich, daß in dem Raume der Konoprimen sich besonders diejenigen auszeichnen, welche selbstpolar sind, d. h. deren Polare von ihnen selbst nicht verschieden sind<sup>1</sup>). Diese Konoprimen sind also durch die Punktreihe B.4 figurativ dargestellt und werden als die harmonischen bezeichnet.

<sup>1)</sup> Da die polaren eigentlich zwei verschiedenen Systemen angehören: dem Punktsystem einerseits und dem Strahlensystem anderseits, so bezieht sich die angegebene Gleichheit auf die Punktkonoprime und auf die von der Strahlenkonoprime umhüllte andere Punktkonoprime.

Außer der genannten Eigenschaft zeichnen sich dieselben von den übrigen noch dadurch aus, daß in einer Punktinvolution auf der Sphäre, in welcher die durch sphärischen Abstand  $\frac{\pi}{2}$  ausgezeichneten Punkte als Doppelpunkte angenommen werden, die Endpunkte der Axen der beiden (folglich auch der verschiedenen Axen einer und derselben) konjugierte Punkte sind (insbesondere ist dies für die beiden Mittelpunkte der Fall).

Die beiden polaren Konoprimen unterscheiden sich durch ihre sphärischen Flächengrößen; stets besitzt die eine von ihnen die größere, die andere die kleinere Flächengröße; wir wollen dieselben respektive als Makrokonoprimen und Mikrokonoprimen bezeichnen. Der Ausnahmefall ist der der harmonischen Konoprimen; die beiden polaren sind hier gleichflächig.

Natürlich sind die harmonischen Konoprimen keine speziellen; man hätte im Gegensatz sagen können, daß dieselben die typischsten sind.

Die speziellen sind aber die durch extreme Punkte, also diejenigen des Umrisses des rechten Dreiecks, ausgedrückten Konoprimen. Das dualistische Verhältnis der Konoprimen, welche durch die symmetrischen figurativen Punkte dargestellt werden, bedingt, daß es hinreichend ist, von einer derselben Rechenschaft zu geben, um zugleich die vollständigen Kenntnisse von der anderen zu erhalten.

Nun ist es augenscheinlich, daß die Punktreihe BZ die Konoprimen darstellt, welche eigentlich Punktpaare sind; ihre sphärischen Strecken erhalten das Winkelmaß, welches sich direkt auf dem Diagramm ablesen läßt<sup>1</sup>), und zwar bezieht sich dieser Winkel auf die Brennpunkte (welche zugleich die Scheitelpunkte der Konoprimen sind). Folglich sind die der Punktreihe BC entsprechenden Konoprimen die Strahlenpaare, und die betreffenden Winkelwerte werden ebenfalls direkt auf dem Diagramm abgelesen.

Unter diesen sind durch die Ziffern 3 und 3' diejenigen besonders vermerkt, welchen der Ablesungswert  $45^{\circ}$  entspricht; dies sind einerseits Punktpaare mit der sphärischen Distanz  $\frac{\pi}{2}$ , anderseits Strahlenpaare mit eben demselben Winkelwerte.

Den Punkten des Projektionskreises entsprechen die Sphäroprimen, sowohl von Punkten, wie von Strahlen.

Der Punkt Z bezeichnet zugleich ein Punktpaar mit dem sphärischen Nullabstand und eine Sphäroprime mit dem sphärischen Nullradius, also die Punktkonoprime.

<sup>4)</sup> Auf dem Radius BZ ist die Zahlenreihe umgekehrt ablesbar.

Analog drückt der Punkt C einen sphärischen Strahl bzw. eine lineare Prime aus (als Speziellfall der Sphäroprime).

Unter den nicht speziellen Sphäroprimen zeichnet sich die Hauptsphäroprime aus, welche durch die Ziffer 1 vermerkt ist. Der Radius dieser Sphäroprime gehört zugleich zu der Reihe der harmonischen Konoprimen; also ist die Hauptsphäroprime die harmonische (vom Durchmesser  $\frac{\pi}{2}$ ).

Die durch den sphärischen Kreis 16'7'3' dargestellte Gesamtheit der Konoprimen zeichnet sich in erster Linie dadurch aus, daß ihre kleine Axe den Wert  $\frac{\pi}{2}$ , folglich die große Axe größeren Winkelwert besitzt. Das sind die Konoprimen von Pappus 1). Bekanntlich zeichnen sich dieselben noch durch zwei besondere (zyklische) Punkte aus, sodaß jede sphärische Gerade, welche durch einen solchen Punkt hindurchgeht, von der Konoprime in der sphärischen Strecke  $\frac{\pi}{2}$  geschnitten wird.

Solèhe Konoprimen kommen dadurch zur Konstruktion, daß man durch eine zur Ebene schief stehende Gerade die Prime von Ebenen zieht und in jeder derselben die beiden Bisektrissen zwischen der gegebenen und Schnittgeraden auffindet; die Gesamtheit der letzteren ist der zur konstruierenden Konoprime zugeordnete Kegel von Pappus.

Den letzteren sind die Konoprimen von Hachette polar, welche ebenfalls in erster Linie dadurch sich auszeichnen, daß ihre großen Axen den Wert  $\frac{\pi}{2}$ , folglich die kleinen Axen einen geringeren Wert besitzen.

Es gibt eine sphärische Gerade (und zwar die sphärische Leitlinie), aus deren Punkten die Konoprimenstrahlen (Tangenten) sich unter rechten Winkeln schneiden; diese Konoprimen sind durch den Kreis 1.6.7.3. dargestellt.

Die Konoprimen von Pappus trennen diejenigen, innerhalb welcher eine rechtwinkelige sphärische Strecke sich frei bewegen läßt, von solchen ab, für welche dies nicht der Fall ist. Die ersten wurden als die makroaxialen bezeichnet; sie gehören natürlich den Makrokonoprimen an.

Die Konoprimen von Hachette trennen diejenigen, an welchen zwei senkrechte Tangenten sich frei bewegen lassen, von denjenigen ab, für welche dies nicht der Fall ist; sie gehören den Mikrokonoprimen zu und werden als die mikroaxialen bezeichnet.

<sup>4)</sup> Ein berühmter Geometer des 3. Jahrhunderts, welchem wir auch die wichtigen Sätze über die Brennpunkte und Direktrissen (Leitlinien) der ebenen Konoprimen verdanken. Seine Kegel haben wichtige Anwendungen in der Krystallographie.

Die Lage der die Konoprimen mit rechten Winkeln zwischen den Brennpunkten und den zyklischen Punkten darstellenden Punkte ist von vornherein durch die betreffenden Koordinatengrößen bestimmt. Die ersten werden als die orthofokalen, die anderen als die orthozyklischen bezeichnet; die ersten sind durch die sphärische Gerade C.9'.7'.8'.4.3, die zweiten durch die Gerade Z.9.7.8.4.3' dargestellt.

Für diese ist ein besonderer Satz gültig, welcher in hohem Grade die Konstruktion dieser Konoprimen erleichtert, und zwar<sup>1</sup>):

Sind die beiden Scheiteltangenten (in den Endpunkten der Hauptaxen) gezogen, so läßt sich das rechte Dreieck so einschreiben, daß die zwei Scheitelpunkte desselben die Punkte der Tangenten sind und der dritte ist ein zyklischer Punkt der Konoprime. Die beiden (symmetrischen) Seiten dieses Dreiecks gehen durch die Scheitelpunkte der kleineren Axen der polaren Konoprime.

Da die zyklischen Punkte die Brennpunkte der polaren Konoprime sind, so ist der Satz gleichfalls für die orthozyklischen Konoprimen gültig.

Diejenigen Konoprimen, in welchen die zyklischen Punkte mit den Scheitelpunkten der kleineren Axe zur Deckung kommen, werden (nach dem Vorschlag von Schröter) als orthogonale bezeichnet. Diese Punkte sind die Punkte einer isotropen Involution.

Dementsprechend sind die polarorthogonalen Konoprimen solche, in welchen die von einem Brennpunkte und einem Scheitelpunkte der Hauptaxe gebildeten sphärischen Strecken durch die Größe  $\frac{\pi}{2}$  sich auszeichnen.

Nun sind die figurativen Punkte dieser Konoprimen sehr leicht dadurch aufzusinden, daß man dieselben durch zwei gleiche Koordinaten bestimmt; die Größe der kleinen Axe und der Winkel zwischen den zyklischen Punkten; die orthogonalen werden durch Z.10.6.5.8'.3', die polarorthogonalen durch C.10'.6'.5.8.3 dargestellt.

Den beiden sphärischen Kreisen, welche die Gesamtheit der figurativen Punkte der Konoprimen von Pappus und von Hachette sind, ist einigermaßen der dritte komplementär, welcher die Gesamtheit der Punkte enthält, welche mit B gleiche sphärische Strecken  $45^{\circ}$  bilden. Die respektiven Konoprimen werden als die antifokalen Hauptkonoprimen bezeichnet, da für dieselben die Winkel die gleichen sind, welche am Gegenbrennpunkte

und Scheitelpunkte der kleineren Axe sind, und zwar die Winkel  $\frac{\pi}{4}$ .

In jeder Gesamtheit der antifokalen Konoprimen sind solche, und zwar die polaren, paarweise einander zugeordnet; dabei bleibt aber die Konstanz der genannten Koordinatengrößen bestehen.

<sup>1)</sup> Die Annalen des Berginstituts zu St. Petersburg 4, 359.

Von allen Gesamtheiten der Konoprimen sind aber in theoretischer Hinsicht diejenigen ausgezeichnet, welche als die Schröter'schen bezeichnet werden. Diese Gesamtheit wird auf der Sphäre selbst durch Konoprimen figurativer Punkte darstellt; der Mittelpunkt dieser figurativen Konoprimen ist der Punkt C und die Scheitelpunkte der Axen die Punkte 2' und 3'.

Der Punkt 2' bezieht sich begreiflicherweise auf eine Sphäroprime, welche sich somit durch die besondere Eigenschaft auszeichnet, daß in derselben sich das sphärische rechte Dreieck einschreiben läßt. Die der sphärischen Strecke Z.2' zukommende Winkelgröße ist  $54^{\circ}44'$ , welche aber sich mit mathematischer Genauigkeit dadurch bestimmen läßt, daß das Quadrat der Tangente dieses Winkels gleich 2 ist.

Diese Konoprimen trennen somit diejenigen, innerhalb welcher das rechte sphärische Dreieck Platz finden kann, von denjenigen ab, für welche dies nicht der Fall ist. Die ersten sind die Konoprimen mit maximaler sphärischer Flächengröße und werden dementsprechend als die Ultramakrokonoprimen bezeichnet.

Ganz Analoges ist auch für die polaren Schröter'schen Konoprimen der Fall, aber in entgegengesetztem Sinne. Dieselben trennen diejenigen Konoprimen, welche innerhalb eines sphärischen rechten Dreiecks Platz finden, von denjenigen ab, für welche dies nicht der Fall ist. Dementsprechend werden die ersteren als die Ultramikrokonoprimen bezeichnet.

Das so ausführlich besprochene Diagramm behält seine volle Gültigkeit nicht nur für das System von Punkten und von Strahlen auf der Sphäre, sondern auch für die sämtlichen anderen verwandten Systeme, da für solche überhaupt Konstruktionen und Sätze überträglich sind; u. a. ist dies auch für die Kegel der Fall, weshalb das Diagramm als das der Kegel bezeichnet werden kann.

Zum Schluß verzeichne ich die besonderen Konoprimen, welche mit der betreffenden Nummer auf dem Diagramm besetzt worden sind:

Nr. 1 Hauptsphäroprime;

» 2 die polare Sphäroprime Schröter's; Nr. 2' die Sphäroprime Schröter's;

» 3 die sphärische Strecke  $\frac{\pi}{2}$ ;

Nr. 3' der Strahlenwinkel  $\frac{\pi}{2}$ ;

- » 4 die harmonische orthofokale und orthozyklische Konoprime;
- · 5 die harmonische orthogonale und polarorthogonale Konoprime;
- » 6 die orthogonale Konoprime von Hachette; Nr. 6' die polarorthogonale Konoprime von Pappus;

- Nr. 7 die orthozyklische Konoprime von Hachette; Nr. 7' die orthofokale Konoprime von Pappus;
  - 8 die orthozyklische polarorthogonale Konoprime;
     Nr. 8' die orthofokale orthogonale Konoprime;
  - 9 die orthozyklische polare Konoprime von Schröter;
     Nr. 9' die orthofokale Konoprime von Schröter;
  - » 10 die orthogonale polare Konoprime von Schröter; Nr. 10' die polarorthogonale Konoprime von Schröter.

Endlich unter D ist die harmonische antifokale Hauptkonoprime verzeichnet.

Das stereographische Netz dient auch als Diagramm für die Konosekunden (Flächen II. Ordnung); dazu ist nötig die Koordinaten etwas anders auszuwählen, und die Anwendung selbst ist etwas komplizierter 1), in Anbetracht dessen, daß diese Anwendung für die Krystallographie von geringem Nutzen ist, beschränke ich mich auf diese Erwähnung.

St. Petersburg, K. Berginstitut.

<sup>1)</sup> Das Diagramm der Konosekunden in Ann. d. Berginst. 4, 368.

# IV. Neue krystallographische Projektionen.

Von

E. v. Fedorow in St. Petersburg.

(Mit 4 Textfigur.)

Vom Standpunkte der neueren Geometrie kann es eine unbegrenzte Anzahl verschiedener Projektionen geben, da eine Darstellung in einer gewissen Projektion nichts anderes ist, als die zu diesem Zwecke stattfindende Anwendung eines geometrischen Systems, welches mit dem abzubildenden System in korrelativem Verhältnis steht; die geometrischen Systeme sind aber in unbegrenzt großer Anzahl vorhanden.

In den wissenschaftlichen Disziplinen, welchen die neuere Geometrie zu Hilfe kommt, und dies ist in erster Linie für die Krystallographie der Fall, werden aber nur solche Projektionen in Gebrauch genommen, welche die dieser Disziplin zukommenden Aufgaben erleichtern und dabei sich in keiner anderen Weise noch einfacher darstellen lassen.

Demgemäß ist für Aufgaben verschiedener Art die Anwendung verschiedener Projektionen die geeignetste, z. B., wie man aus den Elementen der Krystallographie weiß, für auf Winkelgrößen bezügliche Aufgaben die stereographische Projektion in ihren beiden Modifikationen, ebenso wie für die zur Auffindung der Indices gehörigen Aufgaben die lineare Projektion, ebenfalls in ihren beiden Modifikationen; für Aufgaben, welche sich auf die Raumgitter beziehen, ist die Projektion in vektorialen Kreisen die geeignetste<sup>1</sup>) usw.

Es gibt aber Fälle, in welchen die experimentellen Verfahren direkt zu Projektionen führen, welche somit sogar außer jedem menschlichen Belieben stehen und natürliche Projektionen hätten genannt werden können.

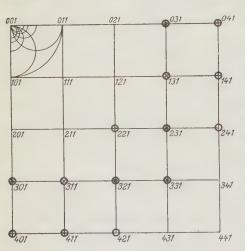
Zu solchen gehört die Projektion, welche man auf der photographischen Platte unmittelbar durch die Wirkung eines sehr engen Röntgen-Strahlenbündels auf eine Krystallplatte erhält (siehe diese Zeitschr. 52, 65).

<sup>1)</sup> Die Abbildung der Krystallstruktur vermittelst Vektorialkreises in Ann. d. Berginst. zu St. Petersburg 1, 279.

Es ist direkt augenscheinlich, daß das erhaltene Bild eine Projektion eines Komplexes, und zwar natürlich des krystallographischen Komplexes des dem Versuche unterworfenen Krystalles ist; aber zunächst bleibt es unentschieden, welche Elemente des Bildes und welche Elemente des krystallographischen Komplexes einander entsprechen. Dazu ist ein Aufwand geistiger Energie erforderlich, welche in der Form einer wissenschaftlichen Theorie zur Äußerung kommt.

Von vornherein ist diejenige Theorie als die vollkommenste zu bezeichnen, welche in einfachster Weise diese Projektion deutet, und in dieser Beziehung scheint mir die Theorie von Herrn W. L. Bragg¹) den Vorzug zu verdienen.

Falls wir aber zu einer solchen Theorie gelangt sind, so ist selbstverständlich, daß die aus der Erfahrung direkt erworbene Projektion in alle übrigen Projektionen desselben Dinges, d. h. des krystallographischen Komplexes, transformiert werden kann, und in dieser Notiz gedenke ich



diese Transformation anzugeben, aber in direkt entgegengesetzter Reihenfolge, d. h. nicht aus der natürlichen zu einer bekannten, sondern ich werde versuchen, die gnomonische Projektion in die natürliche zu transformieren und damit die richtige Stellung dieser Projektion unter anderen krystallographischen Projektionen am deutlichsten zu charakterisieren.

Natürlich kann dazu ein möglichst einfaches Beispiel hinreichen, als welches ich den Komplex von ClK auswähle.

In der beistehenden Figur liegt die gnomonische Projektion dieses Komplexes, d. h. eines Komplexes der kubischen Syngonie und allgemeiner Art vor.

Nun wollen wir diese Projektion einer reziproken Transformation unterziehen, indem wir als den Radius des Kreises dieser Deformation die Strecke (004): (014) annehmen <sup>2</sup>).

<sup>1) 4.</sup> The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal (Proceed. Cambridge philos. Soc. 4943, 17, I., 43); 2. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays (Proceed. of th. R. Soc. 4943, 89, 248); 3. The structure of the diamond (ebenda 277).

<sup>2)</sup> Es leuchtet ein, daß man dem Radius beliebige Größe zuerteilen kann und das Resultat wesentlich dasselbe bleibt; die Bilder werden ähnlich, es ändert sich nur der Maßstab.

Wenn das Punktsystem, welches durch die gnomonische Projektion repräsentiert ist, das gewöhnlichste und einfachste Punktsystem ist, dessen lineare Primen¹) durch Gerade vertreten sind, so ist dies für die neue Projektion nicht mehr der Fall.

In diesem System sind sämtliche lineare Primen durch Kreise vertreten, weil die linearen Primen des ursprünglichen Systems durch reziproke Transformation bekanntlich sich in diejenigen Kreise transformieren lassen, welche durch den Mittelpunkt des Transformationskreises hindurchgehen. Das neue Punktsystem ist wieder ein solches, aber kein selbständiges mehr, sondern ein System mit Parameter, und zwar dem konstanten Punkt, welcher durch (001) bezeichnet worden ist, und durch welchen sämtliche lineare Primen dieses Systems hindurchgehen.

Natürlich ist dieser Punkt der Extrapunkt dieses Systems, wie sämtliche unendlich ferne Punkte des gewöhnlichen Punktsystems seine Extrapunkte sind. Nun sehen wir zugleich, daß den Extrapunkten des letzten Systems die Extrapunkte des neuen Systems homolog sind und in jeder linearen Prime der beiden Systeme je ein Extrapunkt vertreten ist. Außerdem sind sämtlichen Sphäroprimen²) des einen Systems die Sphäroprimen des anderen homolog; in beiden Systemen sind die Sphäroprimen durch gewöhnliche Kreise vertreten, und bekannterweise lassen sich die Kreise des einen Systems eben in die Kreise des anderen Systems transformieren.

Solche gegenseitige Verhältnisse sind für verwandte Systeme charakteristisch, und unter verwandten werden zwei solche Systeme verstanden, für welche sämtliche Konstruktionen und sämtliche Sätze gleich gültig sind.

Da aber die Extrapunkte in dem gewöhnlichen Punktsystem durch eine lineare Prime vertreten sind, während für das zweite System sie in einen einzigen Punkt zusammenfallen, so sind eigentlich solche Systeme als halbverwandte zu bezeichnen.

Aus dem gesagten ist klar, daß überhaupt jedem Punkt des einen Systems ein einziger Punkt des anderen homolog ist. Nur speziell in bezug auf die Extrapunkte ist dies nicht der Fall. Also z.B. drückt der stärkste Punkt eines Röntgen'schen Photogramms nicht eine einzige bestimmte Fläche des krystallographischen Komplexes, sondern sämtliche Flächen der Zone [001] aus.

Das erhaltene System, wie gesagt, ist ein System mit einem konstanten Punkt; dasselbe kann auch als Kreissystem bezeichnet werden, indem sämtliche lineare Primen Kreise sind.

<sup>1)</sup> Die durch zwei Elemente (Punkte) bestimmten unendlichen Gesamtheiten der Elemente.

<sup>2)</sup> Wie lineare Primen durch zwei, so lassen sich die Sphäroprimen durch drei Elemente eindeutig und vollständig bestimmen.

Die Komplexslächen werden in diesem System durch die Schnittpunkte der Kreise bestimmt, und den wichtigsten Flächen des Komplexes entsprechen natürlich die Schnittpunkte der wichtigsten Kreise bzw. der wichtigsten Zonen des Komplexes.

In Wirklichkeit sind auf der Figur (S. 54) nicht die sämtlichen wichtigsten Punkte, sondern nur ein Teil derselben vermerkt und zwar durch besondere Zeichen, welche in unserer Schule dazu benutzt werden, um die relative Wichtigkeit der zur Beobachtung kommenden Krystallflächen zu vermerken.

Diesem Diagramm gemäß sind also die Formen {031}, {231} und {331} von erstem, {131} von zweitem, {221}, {041}, {141} von drittem und {241} von viertem Wichtigkeitsgrade.

Wenn wir die diesen Punkten homologen Punkte des neuen Systems vermerken, so erhalten wir ein Bild, welches auch mit dem von Herrn V. L. Bragg erhaltenen Röntgen'schen Photogramm nicht identisch ist, aber doch ihm sehr nahe kommt und als die erste Annäherung zu demselben betrachtet werden kann. Wenn wir also die jetzt schon genau beschriebene neue Projektion als die gnomozyklische bezeichnen, so drückt dieselbe ganz genau die komplexialen Verhältnisse des photographierten Krystalles aus, aber dieselbe ist noch nicht mit dem natürlichen Photogramm identisch. Sie ist aber für die Zwecke des krystallographischen Studiums des Komplexes so gut geeignet, daß sich auch Herr Bragg genötigt fand, zu derselben überzugehen, sodaß er zugleich als Entdecker dieser neuen Projektion der Krystallographie betrachtet werden muß 1).

Die natürliche Projektion, welche durch das Photogramm vertreten ist, weicht nur sehr wenig ab, wenn die zum konstanten Punkt (004) nächsten Punkte zur Darstellung kommen; die Abweichung desselben von der gnomozyklischen Projektion ist aber um so bedeutender, je weiter die darzustellenden Punkte von dem konstanten Punkt entfernt sind. Wie die natürliche Projektion in die gnomozyklische transformiert werden kann, so läßt sich natürlich auch die letztere in die erstere durch das entgegengesetzte Verfahren und zwar wie die grammastereographische in die lineare transformieren. Diese Transformation wurde aber schon von Herrn Bragg angegeben.

Bei dieser Transformation verwandeln sich aber die Kreise in Ellipsen, und, wie gesagt, ist diese Deformation um so stärker, je größer die Durchmesser der zu transformierenden Kreise sind, da auch die erhaltenen Ellipsen durch denselben konstanten Punkt hindurchgehen, welcher in sich selbst transformiert wird.

<sup>4)</sup> Zuerst in der Arbeit eingeführt, welche oben unter 2. zitiert wurde. Theoretisch betrachtet kann ebensoleicht eine grammazyklische Projektion gedacht werden, welche durch reziproke Transformation der linearen Projektion entsteht. Dieselbe findet aber noch keine Anwendung.

Das System, welches der natürlichen Projektion entspricht, ist ein neues geometrisches, welches, im Gegensatz zu den vorigen, sehr gut studierten Systemen, bis jetzt nicht einmal erwähnt wurde und keineswegs zu den einfachsten geometrischen Systemen gehört.

Dieses System ist ebenfalls eines mit Parameter, aber der ihr zugehörige Parameter ist schon viel komplizierter, als dies für das vorige System der Fall war. Das gemeinsame für diese beiden Systeme ist, daß derselbe konstante Punkt auch hier verbleibt; durch denselben Punkt muß die Hauptaxe der Ellipse hindurchgehen, und derselbe ist einer der beiden Endpunkte dieser Axe. Sonst ist aber diese Ellipse wieder die lineare Prime des Systems, d. h. wird eindeutig und vollständig durch zwei beliebig gegebene Punkte bestimmt.

Demgemäß ist dieses System als das elliptische Punktsystem zu bezeichnen und die ihr zugehörige, d. h. natürliche Projektion als die gnomoelliptische Projektion des krystallographischen Komplexes.

Jetzt wird schon ganz verständlich, wie wichtig es ist, dieselbe in die gnomozyklische zu transformieren, wie dies von Herrn Bragg getan wurde.

Somit ist eigentlich die hier aufgestellte Aufgabe gelöst. Aber es wäre vielleicht zweckmäßig zu erwähnen, daß, wenn wir endlich zu einer ziemlich komplizierten Projektion gelangt sind, was die Einfachheit der Theorie schädigt, so ist dies nicht dem Wesen der Sache eigen, sondern hängt von der Natur des Beobachtungsverfahrens selbst ab, sodaß die Komplikation nur eine scheinbare ist.

Die Resultate würden ganz einfach gewesen sein, wenn die photographische Platte nicht eben, sondern sphärisch gewesen wäre, und zwar mit dem Mittelpunkt des Krystalles als dem Mittelpunkt der Sphäre.

Dann hätten wir nur die genannte Reihe von Systemen durch die entsprechende Reihe der sphärischen Systeme zu ersetzen, um die Einfachheit der Theorie einleuchtend zu machen.

Aus allem gesagten ist ersichtlich, wie man von der natürlichen, d. h. gnomoelliptischen Projektion reihenweise zur gnomozyklischen und gnomonischen Projektion überzugehen hat 1). Aber die gnomonische Projektion selbst, je nach der Orientierung des krystallographischen Komplexes, kann in einfacherer bzw. komplizierterer Form dargestellt werden.

In dem betrachteten Falle haben wir diese Projektion in ihrer einfachsten Form erlangt. Würde aber der im Photogramm dargestellte

<sup>4)</sup> Bei diesem letzten Übergang ist aber der Kreis der reziproken Transformation als ein imaginärer aufzufassen. Dieses bedeutet nämlich, daß die Punkte der gnomonischen Projektion sich nicht in die angezeigten Durchschnittspunkte der Kreise, sondern in die ihnen diametral entgegengesetzten (in bezug auf den Mittelpunkt 001) transformieren lassen.

Krystall anders orientiert, so hätten wir dieselbe Projektion in komplizierterer Form erhalten. Die Einfachheit in diesem Falle ist nämlich dadurch bedingt, daß der photographierende Strahl in die Richtung der vierzähligen Symmetrieaxe gebracht wurde.

Jetzt sehen wir, daß, wenn die Richtung des Strahles irrational in bezug auf den krystallographischen Komplex ausgewählt würde, wir eine gnomonische Projektion erhalten hätten, deren Extragerade eine irrationale Zone ausdrückte; und nun ist bekannt, daß die graphischen Operationen an so orientierter Projektion viel komplizierter vor sich gegangen wären.

Daraus ist zu schließen, daß überhaupt, wenn man die einfachste Form der Projektion erzielen will, es empfehlenswert ist, den photographierenden Strahl in der Richtung der Hauptaxe der richtigen Aufstellung fallen zu lassen. Dies wird gleichmäßig für alle Syngoniearten gelten. Dadurch ist klar geworden, wie die Aufgabe der eindeutigen Orientierung des Strahles zur Lösung kommt, wenigstens wenn man nur die Aufgaben allgemeiner Art und keine speziellen verfolgt.

Nebenbei sei es erlaubt zu bemerken, daß im großen und ganzen bis jetzt die Resultate von Herrn Bragg in bezug auf die Hauptstrukturart mit denjenigen des Verfs. übereinstimmen, welcher aber nur mit Hauptstrukturarten zu tun hatte, d. h. keine detailliertere Erforschung der möglichen Strukturarten zu führen wußte, wie diese durch seine Arbeit »Reguläre Plan- und Raumteilung« auf rein mathematischem Wege abgeleitet wurden.

Wenigstens erwies sich, daß ClK und die betreffende Gruppe wirklich von hexaëdrischer, der Diamant von dodekaëdrischer Hauptstruktur sind 1).

Wenn die Photogramme mit Röntgenstrahlen auch keineswegs zuerst den Beweis für die Raumgitterstruktur beigebracht haben (diesen Beweis hätte man in elementarsten Lehrbüchern der Krystallographie auffinden können), so haben sie doch einen breiteren Weg für die Erforschung der Krystallstruktur in detaillierterer Weise eröffnet, und von dieser Methode sind noch Resultate von hoher Wichtigkeit zu erwarten.

St. Petersburg, K. Berginstitut.

<sup>1)</sup> Vgl. »Die Krystalle der kubischen Syngonie« in Ann. d. Berginst. 4, 342. Eine umständlichere Vergleichung findet in bald erscheinender Notiz statt.

## V. Apparatur zur Krystallröntgenogrammetrie.

Von

G. Wulff in Moskau.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die in der bahnbrechenden Arbeit von M. Laue, W. Friedrich und P. Knipping<sup>1</sup>) beschriebene Apparatur zur Erhaltung der Krystallröntgenogramme bedarf einiger wesentlicher Verbesserungen, um Röntgenogramme zu bekommen, die zur genaueren Ausmessung des Bildes dienen könnten. In dieser Beziehung waren die ersten Bilder, die in der oben zitierten Abhandlung publiziert wurden, zu unvollkommen - der primäre Strahl hatte eine beträchtliche Neigung — bis 30 — zur Krystallplatte, und das Bild erschien verzerrt. Die hohe theoretische Symmetrie des Bildes hat zwar die Auswertung des Bildes erleichtert, und die Neigung des primären Strahles zur Krystallplatte, und zur photographischen Platte, konnte leicht eliminiert werden, doch sind solche Fälle eine seltene Ausnahme. Es muß deshalb die Richtung des primären Strahles in bezug auf den Krystall und auf die photographische Platte möglichst genau bestimmt werden. ist die erste Bedingung, die an die Apparatur gestellt werden muß. Die zweite, ebenfalls wichtige Bedingung, besteht in der Möglichkeit, die Entfernung des Zerstreuungspunktes der sekundären Strahlen von der photographischen Platte zu bestimmen. Dieser Zerstreuungspunkt ist mit dem Krystall verbunden und kann nicht direkt angegeben werden. Seine Entfernung von der photographischen Platte kann deshalb nicht unmittelbar gemessen werden. In den ersten Krystallröntgenogrammen konnte dieser Abstand ebenfalls aus der hohen Symmetrie der Bilder entnommen werden, aber auch das war ein Ausnahmefall. Die dritte und die letzte Bedingung,

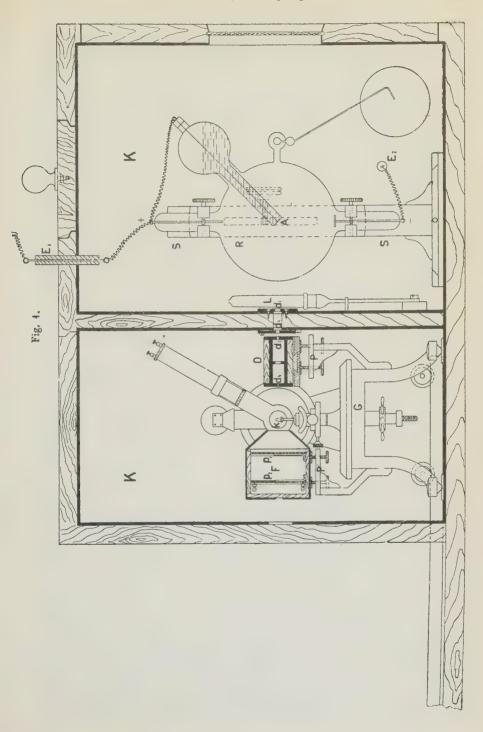
<sup>4)</sup> Sitzungsber. d. k. Bayer. Akad. 4912, 303—322 und 363—373. (Siehe diese Zeitschr. 4912, 52, 58—64.)

60 G. Wulff

die ich an die Apparatur gestellt habe, bestand in einer möglichst kompakten Zusammenstellung der einzelnen Teile und Instrumente. Diese Bedingung kann erzielt werden, wenn das Goniometer zum Mittelpunkt der Apparatur gemacht wird und alle Einstellungen mit seinen Fernrohren ausgeführt werden können.

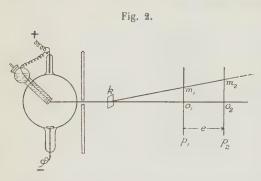
Selbstverständlich ist das wesentliche der ganzen Methode dasselbe, wie in den ersten Versuchen von Friedrich und Knipping. Ein enges, durch eine Reihe von Diaphragmen abgesondertes Röntgenstrahlenbüschel fällt auf den Krystall, und die von dem letzteren erzeugten einzelnen Büschel von sekundären Strahlen werden auf einer photographischen Platte aufgenommen. Dieses Schema wurde von mir folgendermaßen verwirklicht. Den Mittelpunkt der ganzen Aufstellung bildet das Teodolitgoniometer. Dieses konnte nur in der Form, welche ihm Czapski gegeben hat, angewendet werden, da nur an diese Konstruktion die nötigen Nebenteile bequem angebracht werden können, ohne den Gebrauch des Gonjometers zu stören. Die Notwendigkeit eines Kathetometers, das in den Versuchen von Friedrich und Knipping dazu diente, die Richtung des primären Strahles festzulegen, wurde durch den Gebrauch der Fernröhre des Goniometers ganz vermieden. Dies hat der ganzen Apparatur eine sehr kompakte Form gegeben, sodaß sie jetzt eine Fläche von nur etwa 0,5 gm einnimmt, abgesehen von der elektrischen Apparatur, von der hier nicht gesprochen wird. Die ganze Apparatur - das Röntgenrohr und das Goniometer -- ist in einen Kasten eingeschlossen mit zwei Abteilungen, K und K' (Fig. 4)1), die inwendig mit Bleiblech belegt sind. In der Abteilung K befindet sich die Röntgenröhre R, in der zweiten K' das Goniometer. Die erste Abteilung ist mit einer Tür versehen, um den Zugang zu der Röhre zu gestatten, und in der Tür befindet sich eine Bleiglasscheibe, um das Leuchten der Röhre zu beobachten. Oben ist K' mit einem Deckel versehen, den man während des Versuches entfernt, um die Lüftung und Abkühlung der Röhre zu sichern. Die Elektroden dringen in K' durch zwei Ebonitzylinder E und E' ein. Die Röhre wird von dem Stativ SS gehalten, der sie vertikal und horizontal zu verschieben erlaubt. Diese Verschiebungen gestatten, denn Brennpunkt der Antikathode auf die Gerade zu bringen, die durch die Öffnungen zwischen K und K' und durch den Krystall geht. In der Abteilung K' befindet sich außerdem ein Glühlämpchen L auf einem Hebel, der das Lämpchen ein- und auszuschalten erlaubt. Das Lämpchen ersetzt die Röntgenröhre und dient zur Einstellung der Öffnungen und des Krystalles. Zwischen der Röntgenröhre und dem Krystall befinden sich mehrere Öffnungen, die dazu dienen,

<sup>4)</sup> Diese Figur ist von der Firma R. Fuess angefertigt worden und gibt die Apparatur in der Ausführung, die ihr die Firma R. Fuess nach den Angaben dieses Aufsatzes gegeben hat.



62 G. Wulff.

ein enges Büschel Röntgenstrahlen abzusondern. Diese Öffnungen sind in die dicken Bleiblechplatten gebohrt und können ausgeschaltet werden, sodaß nur eine große, etwa 1 cm breite Öffnung d1 in der Wand zwischen K und K' übrigbleibt. Das Diaphragma  $d_2$  ist an diese Wand ausschaltbar angebracht und hat eine Öffnung von etwa 0,5 cm. Die Diaphragmen  $d_3$  und  $d_4$  sind an einer Hülse D angebracht, die auf der Platte P steht und von dieser Platte sich entfernen läßt, während die Platte selbst mit dem Goniometergestell fest verbunden ist. Die Öffnung d4 ist die kleinste und gibt dem Strahlenbündel die letzte Begrenzung. Die Hülse D ist mit Stellschrauben versehen, die sie in verschiedenen Richtungen zu bewegen und zu neigen erlauben, um ihre Axe mit der Strahlenbündelaxe in Koinzidenz zu bringen. Gegenüber der Platte P ist an das Goniometergestell eine zweite Platte P' befestigt, auf der die photographische Kassette F aufgestellt ist. Diese Kassette ist so eingerichtet, daß sie zwei hintereinander in der Entfernung von etwa 5 cm gestellte photographische Platten  $p_1$  und  $p_2$  aufnehmen kann. Die Kassette ist mit Stellschrauben versehen, die die Platte  $p_1$ 



senkrecht zum Strahlenbündel zu stellen ermöglichen. Die Platte  $p_2$  wird mit besonderen Stellschrauben parallel der Platte  $p_1$  eingestellt. Diese Einrichtung der Kassette erlaubt die Lage des Punktes k— den Divergenzpunkt der sekundären Strahlen im Krystall zu bestimmen. Ein sekundärer Röntgenstrahl gibt auf beiden Platten  $p_1$  und  $p_2$  die schwarzen

Flecken  $m_1$  und  $m_2$  (Fig. 2), die auf einer Geraden liegen. Wenn man ein symmetrisches Krystallröntgenogramm erzeugt, für welches der Abstand Divergenzpunkt — photographische Platte leicht bestimmt werden kann, z. B. ein Bild für ein normalgestelltes Steinsalz-Spaltungsplättchen, so kann man aus den beiden Abständen  $ko_1$  und  $ko_2$  den gesuchten Plattenabstand  $o_1 o_2$  bestimmen.

Die Optik des Goniometers mußte etwas geändert werden. Um die Richtung des primären Strahles festzulegen, muß man das Fernrohr auf drei Punkte dieser Richtung einstellen können: 4. auf den Brennpunkt der Antikathode der Röntgenröhre, 2. auf die Öffnung, die den primären Strahl aussondert und 3. auf den Krystall. Das muß ohne Verschiebung des Okulars geschehen, da bei dieser Verschiebung der Mittelpunkt des Fadenkreuzes nicht genau auf einer Geraden sich bewegt. Um das zu erzielen, habe ich auf die Goniometeraxe ein etwa 6 cm langes Messingröhrchen

aufgesetzt, auf dessen Axe drei Diaphragmen mit sehr kleinen, auf einer Geraden liegenden Öffnungen angebracht wurden. Wenn man dem Fernrohre die äquatoriale Lage gibt, kann man leicht die Öffnungen auf die Fernrohraxe bringen, und indem man die Vorstecklupe aufsetzt, durch Parallelverschieben des Messingröhrchens das Bild einer Öffnung genau auf das Fadenkreuz des Okulars bringen. Auf diese Weise erscheint das Fernrohr eng diaphragmiert, und es werden alle Punkte auf seiner optischen Axe scharf genug sichtbar, ohne das Okular zu verschieben. Durch diese Methode kann die Richtung des primären Strahles sehr genau festgelegt werden, indem man alle nötigen Punkte dieser Richtung mit einem auf Unendlich eingestellten Fernrohre anvisiert. Es schien mir jedoch noch bequemer, da man nur drei Punkte der Richtung des primären Strahles (den Krystall eingeschlossen) zu visieren hat, anstatt einer Vorstecklupe deren drei dem Fernrohre anzupassen, die etwa auf einer Schlittenvorrichtung montiert sein können. Die Brennweiten der Lupen müssen verschieden sein, je nachdem die Lupe das Bild der Antikathode, oder der den primären Strahl begrenzenden Öffnung, oder endlich des Krystalles auf das Fadenkreuz entwerfen soll.

Die Einstellung des Apparates wird systematisch ausgeführt, und die einzelnen Operationen lassen sich folgendermaßen ordnen:

- t. Man schaltet aus: die Kassette F, die Hülse D, das Diaphragma  $d_2$  und die Lampe L.
- 2. Es wird die äquatoriale Lage (senkrecht zur Goniometeraxe) des Goniometerfernrohres allein (ohne Kollimator) nach der Gauß'schen Methode (planparallele Platte und Spiegelokular) bestimmt und die entsprechende Ablesung auf dem Vertikalkreise des Goniometers notiert.
- 3. Indem man die Lage der planparallelen Platte auf dem Goniometer unverändert läßt, bestimmt man die äquatoriale Lage des Systems von beiden Fernröhren (Beobachtungsfernrohr und Kollimator), und die entsprechende Ablesung auf dem Vertikalkreise wird notiert. Es kann vorkommen, daß dabei die Ablesungen in 2 und 3 auch auf dem horizontalen Kreise etwas verschieden sind. Diese Differenz wird als Korrektion benutzt bei der Einstellung des Krystalles mit den beiden Fernröhren, da die Einstellung mit einem Fernrohre für die ganze Methode die allein maßgebendste ist.
- 4. Nachdem man dem Fernrohre die äquatoriale Stellung gegeben hat, indem man die in 2. gefundene Ablesung benutzte, setzt man die Vorstecklupe Nr. 1 auf, um den Brennfleck der Antikathode sehen zu können. Der Brennfleck der Antikathode wird unmittelbar gesehen, indem man dieselbe mit der Lampe L von unten beleuchtet. Es erscheint dabei der Brennfleck etwas heller als die umgebende Antikathodeplatte, besonders wenn die Röhre schon einige Zeit im Betriebe gewesen ist. Die Einstellung des

Brennfleckes geschieht durch die Verstellung des Röhrenstativs. Zuletzt bringt man die Röhre zum Leuchten und macht die endgültige Einstellung auf den blauleuchtenden Brennfleck.

- 5. Wenn die Röntgenröhre eingestellt ist, schaltet man das Diaphragma  $d_2$ , die Hülse D und die Lampe L ein.
- 6. Die Vorstecklupe Nr. 1 wird durch die Vorstecklupe Nr. 2 ersetzt. Die Hülse D wird durch die Stellschrauben so eingestellt, daß das Bild des Diaphragmas  $d_4$  auf das Fadenkreuz kommt, und daß die Öffnung des Diaphragmas ganz gleichmäßig beleuchtet erscheint. Nachdem man die Vorstecklupe entfernt hat, beobachtet man den hellen runden Fleck im Gesichtsfeld des Fernrohrs. Er muß zentriert und gleichmäßig hell erscheinen. Die ungleichmäßige Beleuchtung wird durch Neigen der Hülse korrigiert. Nachdem man nochmals die Vorstecklupe Nr. 2 eingeschaltet hat, bringt man die Öffnung  $d_4$  auf das Fadenkreuz durch Parallelverschiebung der Hülse D. Wenn man jetzt die Lampe L und die Lupe Nr. 2 entfernt und die Röhre zum Leuchten bringt, so kann man im Gesichtsfeld des Fernrohrs einen blauen kreisförmigen Fleck beobachten, der zentriert und gleichmäßig leuchtend erscheinen soll.
- 7. Einstellung der Kassette F. Auf der Goniometeraxe wird ein Spiegel unter  $45^{\circ}$  gegen diese Axe und in solcher Lage befestigt, daß er die von der Kassette kommenden Strahlen auffangen kann. Die Einfallsebene des Spiegels muß parallel der Ebene des Vertikalkreises des Gmiometers verlaufen. Dem Fernrohre des Goniometers wird polare Stellung gegeben und die photographische Platte  $p_1$  durch eine Spiegelplatte ersetzt. Vermittelst der Methode von Gauß wird das Bild des Fadenkreuzes beobachtet, das durch die in beiden Spiegeln reflektierten Strahlen erzeugt wird, und dieses Bild wird durch die Stellschrauben der Kassette zentriert. In dieser Weise wird die Ebene der photographischen Platte senkrecht zu den primären Strahlen eingestellt. Nun wird die Spiegelplatte in der Kassette an die Stelle  $p_2$  gebracht und ebenso eingestellt, nur wird jetzt die Einstellung mit den Stellschrauben ausgeführt, die nur diese Platte und nicht die ganze Kassette verstellen. Wenn man jetzt in die Kassette zwei photographische Platten einlegt, so stehen dieselben einander genau parallel.
- 8. Die Einstellung des Krystalles wird in gewöhnlicher Weise ausgeführt, nachdem man die Kassette ausgeschaltet hat.

## VI. Über die theoretische und experimentelle Erforschung der Krystallstruktur.

Von

P. Groth in München.

(Hierzu das Stereophotogramm Tafel VII.)

Frankenheim und Bravais waren bekanntlich die Schöpfer der sogenannten Raumgittertheorie, nach welcher ein Krystall aus gleichartigen » Molekülen« in regelmäßiger Anordnung besteht, d. h. von denen jedes von den anderen in derselben Weise umgeben wird. Solcher Raumgitter gibt es nur 14, welche sieben verschiedene Symmetrieverhältnisse darbieten, entsprechend denen der sogenannten holoëdrischen Klassen der sieben Krystallsysteme oder Syngonien. Die geringere Symmetrie der übrigen Krystallklassen (der sogenannten hemiëdrischen, hemimorphen usw.) schrieb Bravais den »Molekülen« selbst zu. Nachdem erkannt worden war, daß die rechts- und linksdrehenden Krystalle von Quarz, Natriumchlorat u. a. enantiomorphe (nur spiegelbildlich gleiche) Formen zeigen, und daß z. B. die Lösung von rechtsdrehenden Krystallen von ClO3Na nicht nur optisch inaktiv ist, sondern auch beim Verdunsten rechte und linke Krystalle liefert, blieb nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß ihre Enantiomorphie auf einer spiegelbildlich, aber nicht deckbar gleichen Anordnung der Moleküle beruhe. Als ferner Reusch 1869 die Glimmerkombinationen mit Drehungsvermögen entdeckt und Sohncke 1876 theoretisch und experimentell gezeigt hatte, daß die Eigenschaften dieser Kombinationen sich bei abnehmender Dicke der einzelnen Glimmerlamellen immer mehr denjenigen der Quarzkrystalle nähern und daher zu schließen sei, daß Krystalle mit Drehungsvermögen eine Struktur analog derjenigen der Reusch'schen Glimmerkombinationen haben müßten, konnten die Raumgitter nicht mehr als einzig mögliche Strukturarten der Krystalle betrachtet werden. Schon kurz vorher (1875) hatte Sohncke, durch Wiener darauf aufmerksam gemacht, daß die Bravais'sche Theorie nur unter Voraussetzung einer parallelen Orientierung aller Moleküle richtig sei, den Nachweis 66 P. Groth.

geführt, daß man, unter Fallenlassen dieser ungerechtfertigten Voraussetzung, aus dem Prinzip der gleichen Anordnung um jedes Element der Krystallstruktur 65 regelmäßige Punktsysteme erhält, von welchen die Raumgitter nur spezielle Fälle darstellen. Diese Theorie (Ausz. diese Zeitschr. 4, 528 f.) erklärte nun in überraschender Weise jenes Verhalten der drehenden Krystalle, denn unter den regelmäßigen Punktsystemen finden sich in den verschiedenen, in Betracht kommenden Abteilungen rechte und linke Schraubensysteme 1). Eine vollständige Erklärung aller nach dem Gesetz der Rationalität der Indices möglichen 32 Symmetriearten ergab aber auch diese Theorie noch nicht. Dies veranlaßte Sohncke<sup>2</sup>) schon 1888 sie zu erweitern, indem er einen Krystall betrachtete als bestehend aus einer endlichen Zahl ineinandergestellter regelmäßiger Punktsysteme mit gleichen Deckschiebungen, aber im allgemeinen verschiedenen »Bausteinen«. Da nun jedes Punktsystem aus ineinandergestellten kongruenten Raumgittern besteht, so kann die Erweiterung auch so ausgedrückt werden: »Ein Krystall besteht aus einer endlichen Anzahl parallel ineinandergestellter kongruenter Raumgitter« (l. c. 433). Diese Theorie liefert nun eine weit größere Zahl von regelmäßigen Anordnungen, unter denen in der Tat alle krystallographisch möglichen Symmetriearten vertreten sind. Wie Fedorow und unabhängig von ihm Schönfließ (Krystallsysteme und Krystallstruktur, 1891) zeigte, ist dies sogar schon der Fall bei den 230 Punkthaufen, welche sich ergeben, wenn man an Stelle der Punkte gleichartige Moleküle, aber von zweierlei Konfiguration, nämlich nur spiegelbildlich, nicht deckbar gleiche, setzt. Letzterer Theorie kommt aber keine praktische krystallographische Bedeutung zu, weil nach ihr die racemischen Substanzen solche Krystallformen zeigen müßten, deren Symmetrie sich nur durch die Annahme von rechten und linken Molekülen erklären läßt, während die optisch aktiven Substanzen Formen zeigen müßten, welche durch die Annahme nur einer Art von Molekülen ihre Erklärung finden; in Wirklichkeit ist es aber gerade umgekehrt! Übrigens hat schon Sohncke3) darauf aufmerksam gemacht, daß die Annahme einer geringeren Symmetrie der Bausteine, als es die des gesamten Baues ist, letzteren mechanisch unwahrscheinlich mache, weil dann ein Grund für das Zustandekommen eines höher symmetrischen Baues fehle.

Die Punkte« in allen bisher betrachteten Theorien, auch in der erweiterten Sohncke'schen, entsprechen nun dem, was man damals »Krystallmoleküle« (auch »physikalische Moleküle«) nannte und von dem man allgemein annahm, daß es ein (unbekannt welches) Multiplum des »chemischen Moleküls« sei. Die Versuche, die Größe dieses Multiplums zu bestimmen, führten sämtlich zu einem negativen Resultat, nämlich niemals zu etwas

<sup>1)</sup> Sohncke, diese Zeitschr. 1891, 19, 529.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 14, 426.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 1892, 20, 447.

anderem, als zur einfachen Größe des chemischen Moleküls 1). Schon längere Zeit vorher hatte L. Meyer in seinen »modernen Theorien der Chemie« die Meinung ausgesprochen, daß bei den krystallisierten Körpern der Begriff des Moleküls sich keineswegs so scharf definieren lasse, wie bei den Gasen, und Sohncke2) hatte bereits 1888 geäußert, daß seine frühere Theorie, welche lauter kongruente Bausteine voraussetze, deren Schwerpunkte das regelmäßige Punktsystem bilden, in die erweiterte Theorie überginge, wenn man die die Bausteine zusammensetzenden Atome ins Auge faßte, indem alsdann die analogen Atome für sich je ein regelmäßiges Punktsystem bilden. Auf diesem Gedanken weiter bauend stellte der Verf.3) folgende Definition auf: Ein Krystall besteht aus ineinandergestellten regelmäßigen Punktsystemen 4), deren jedes von gleichartigen Atomen gebildet wird; jedes dieser Punktsysteme besteht aus einer Anzahl ineinandergestellter Raumgitter, deren jedes von parallelgestellten gleichartigen Atomen gebildet wird; sämtliche Raumgitter einer solchen Struktur sind kongruent, d. h. ihr Elementarparallelepiped ist das gleiche. In einem solchen Gebilde sind nun aber »Moleküle« in dem Sinne derjenigen der Gase offenbar gar nicht vorhanden, denn es ist ganz willkürlich, in welcher Weise man aus der Struktur eine Raumeinheit herausgeschnitten denkt, welche die Atome eines oder mehrerer chemischer Moleküle enthält. Die Struktur ist danach eine regelmäßige Anordnung von Atomen, welche nur durch Atomkräfte verbunden sind, und zwar ist die Anordnung so beschaffen, daß sie sich periodisch ins Unendliche fortsetzen läßt. Auf die letztere Eigenschaft der Krystallstruktur sind nun Barlow und Pope 5) unabhängig auf einem ganz anderen Wege gekommen, indem sie sich die Wirkungssphäre der Atome repräsentiert dachten durch Kugeln, deren Rauminhalt für 2, 3, 4 wertige Atome der 2, 3, 4 fache desjenigen für einwertige Atome ist, und eine dichteste Packung der einer bestimmten chemischen Verbindung entsprechenden Kugeln aufsuchten, welche sich periodisch unendlich fortsetzen ließ. Hierin möchte der Verf. auch das wichtigste Resultat der Arbeit von Barlow und Pope (wenigstens in der bis jetzt publizierten Form) erblicken, denn die von ihnen gefundenen Beziehungen solcher Kugelpackungen zu den krystallographischen Axenverhältnissen entbehren

<sup>1)</sup> Siehe Fock, diese Zeitschr. 1897, 28, 337. Daselbst sind auch die übrigen Arbeiten über die gleiche Frage diskutiert.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 14, 444.

<sup>3)</sup> Einleitung in die chemische Krystallographie 1904, S. 8; ausführlicher in einem Vortrage vor der chemischen Sektion der Brit. Association in Cambridge 1904 und in der 4. Auflage seiner Physikal. Krystallographie 1905, S. 293 f.

<sup>4)</sup> Bei Elementen handelt es sich selbstverständlich nur um ein solches Punktsystem.

<sup>5)</sup> Barlow u. Pope, Journ. Chem. Soc. London 1906-1910.

68 P. Groth.

jeglicher Prüfung der richtigen Aufstellung der betreffenden Krystalle und sind in vielen Fällen nur dadurch zu erhalten, daß diese Axenverhältnisse ganz willkürlich mit beliebigen Zahlen ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  oder gar  $\frac{1}{3}$ ) multipliziert werden.

Die oben entwickelte Anschauung über die Struktur der Krystalle setzte den Verf. schon bald in den Stand, einen, wenn auch kleinen, Schritt vorwärts in der Erforschung der Beziehungen zwischen Krystallstruktur und chemischer Konstitution zu tun. Da nach der S. 67 gegebenen Definition das eigentlich Bestimmende für die Struktur die Gestalt des ihr zugrunde liegenden Raumgitters ist, so lag der Gedanke nahe, daß man die Änderung, welche die Krystallstruktur einer Verbindung erfährt, wenn ein Bestandteil derselben durch einen anderen (ein Atom durch das eines anderen Elementes oder durch eine äquivalente Atomgruppe) ersetzt wird, behandeln könne, wie eine homogene Deformation. Dazu war aber nötig, die Dimensionen des Raumgitters, beider Substanzen nicht nur durch Relativzahlen auszudrücken, wie es bei richtiger Aufstellung der Krystalle durch die sogenannten Axenverhältnisse geschieht, sondern beide auf die gleiche Einheit zu beziehen, was bekanntlich mit Hilfe der Volumenverhältnisse durch die »topischen Parameter« geschieht. Einen besonders einfachen Fall, in welchem die topischen Parameter bekannt waren, boten das hexaëdrisch spaltbare Ammoniumjodid und seine Substitutionsprodukte Tetramethylammoniumjodid und Tetraäthylammoniumjodid dar; deren Untersuchung zeigte, daß nur die beiden Parameter  $\gamma$  und  $\psi$  durch die Substitution von  $CH_3$  für  $H_3$ und zwar in gleicher Weise, eine regelmäßige Dilatation erfahren, durch welche tetragonale Raumgitter entstehen, während die Ersetzung der Hälfte der H-Atome durch CH3, der anderen durch C2H5 eine rhombische Struktur voraussehen ließ, die mit den Ergebnissen der krystallographischen Untersuchung des Dimethyldiäthylammoniumjodids eine vollkommene Übereinstimmung ergab 1). Die Modelle, mit deren Hilfe dieser Schluß auf die Struktur der letzterwähnten Verbindung (vor der vollständigen Bestimmung ihrer Eigenschaften, besonders der Dichte) gezogen wurde, werden in dem im Drucke befindlichen Werke von Kreutz über die Theorie der Krystallstruktur in Stereoskopbildern photographisch in derselben Weise reproduziert, wie es mit dem diesem Aufsatz beigegebenen Stereophotogramm der Fall ist.

Eine weit wichtigere und damals nicht geahnte Bestätigung erfuhr nun die S. 67 auseinandergesetzte Anschauung über das Wesen der Krystallstruktur in allerneuester Zeit durch die Untersuchungen von W. H. Bragg und W. L. Bragg. Bekanntlich war Laue zuerst auf die Idee gekommen, Interferenzerscheinungen von Röntgenstrahlen durch die Raumgitter von Krystallen hervorzubringen, und Friedrich und Knipping bestätigten

<sup>1)</sup> P. Groth, Chem. Krystallographie 1906, 1, 171 u. 172.

seine Vermutung und die von ihm gegebene Theorie durch ihre Untersuchung an der Zinkblende<sup>1</sup>) und einigen anderen kubischen Krystallen. Eine Diskussion dieser Resultate gab bald darauf W. L. Bragg<sup>2</sup>) und zeigte, daß eine Reihe von Atomen im Krystall, welche von der einfallenden elektromagnetischen Welle unter einem von Null verschiedenen Winkel getroffen wird, sekundäre Wellen aussende, von denen die mit gleicher Phase auf einem Kegel gelegen sind, desten Axe die Atomreihe ist, und daß die Maxima des Interferenzbildes in den Schnittpunkten der Tracen zweier solcher Kegel auf der Bildebene liegen müssen; als Punktsystem, welches bei der Zinkblende in Betracht komme, ergab sich zunächst das flächenzentrierte kubische Raumgitter. Dieser Publikation folgte dann Ende Juli 1913 die wichtige Arbeit von W. H. Bragg und W. L. Bragg über die Struktur des Diamanten<sup>3</sup>). Während die bis dahin benutzten Platin-Antikathoden Röntgenstrahlen aussenden, von denen nur ein kleiner Teil monochromatisch ist, liefert eine Rhodium-Antikathode eine sehr starke homogene Strahlung, eine weniger intensive, ebenfalls homogene von kleinerer Wellenlänge und eine relativ schwache heterogene Strahlung. Homogene Strahlen werden nun mit merklicher Intensität von den Atomschichten im Inneren des Krystalles nur unter bestimmten Einfallswinkeln  $\varphi$ (nämlich denjenigen, deren Cosinusse sich verhalten wie 1:2:3...) so reflektiert, daß diese Schichten in der gleichen Weise wirken, wie eine planparallele Platte von der Dicke d, d. h. so, daß die von zwei, in der Entfernung d aufeinanderfolgenden, mit Atomen besetzten Ebenen reflektierten Strahlen mit ganzen Wellenlängen Gangunterschied interferieren. Alsdann folgt der Wert von d aus der Gleichung  $n\lambda = 2d \cdot \cos \varphi$ , und die einem bestimmten λ angehörigen Maxima, welche ihre Zusammengehörigkeit durch das Verhältnis 4:2:3... ihrer Cosinusse von  $\varphi$  erkennen lassen, müssen z. B., wenn die Atome nach einem der drei kubischen Raumgitter angeordnet sind, bei der Spiegelung nach einer Hexaëder- bzw. Oktaëderfläche für d Werte liefern, welche sich verhalten wie  $1:\frac{1}{4}\sqrt{3}$ . Die Diskussion der am Diamant erhaltenen Spektren - mit Benutzung der Dichte 3,51 und der Größe für das Gewicht des Kohlenstoffatoms, welche sich aus derjenigen des Wasserstoffatoms ergibt, wie sie nach Planck aus der Strahlungstheorie folgt - führte nun zu dem Resultate, daß die Kohlenstoffatome parallel den Oktaëderslächen Netzebenen bilden, deren Abstände abwechselnd 0,508 · 10<sup>-8</sup> und 1,522 · 10<sup>-8</sup> cm sind, während die hexaëdrischen Netzebenen äguidistant sind mit dem Abstande 0,880 · 10-8 cm, ein Wert, welcher zu der Summe der beiden oktaëdrischen Distanzen  $d_{(111)}=2,03$ in dem Verhältnis  $\frac{1}{4}: \frac{1}{4}\sqrt{3}$  steht, sodaß also auf die Seite  $h \ (= 2a \text{ Bragg})$ 

<sup>4)</sup> S. Friedrich, diese Zeitschr. 1912, 52, 58f.

<sup>2)</sup> Proceed. Cambridge Philos. Soc., 44. Nov. 4942, 17, I, 43.

<sup>3)</sup> Proceed. Roy. Soc. London A 89, 277.

70 P. Groth.

des einfachen hexaëdrischen Raumgitters vier äquidistante, mit Atomen besetzte Netzebenen kommen, auf die Diagonale h V3 drei oktaëdrische Netzebenen mit den Abständen  $\frac{1}{3}h\sqrt{3}$  und drei ebensolche, aber um  $\frac{1}{4}h\sqrt{3}$  in der Richtung der Diagonale gegen die drei ersteren verschoben. Danach besteht die Krystallstruktur des Diamanten aus zwei ineinandergestellten, flächenzentrierten kubischen Raumgittern, von welchen das eine gegen das andere in der Hexaëderdiagonale um 1 derselben verschoben ist, wie es das Stereophotogramm Taf. VII zeigt (die in dem abgebildeten Modelle die Atome des zweiten Raumgitters repräsentierenden Kugeln unterscheiden sich von denen des ersten durch ihren dunkleren Ton). Wie man sieht, besteht eine solche Struktur parallel den Oktaëderslächen aus Schichten von hoher Dichte, voneinander durch große Abstände getrennt, und dies dürfte die Ursache der oktaëdrischen Spaltbarkeit des Diamanten sein. Von besonderer Wichtigkeit ist es aber, daß infolge dieser Anordnung jedes Kohlenstoffatom in gleichem Abstande (1,522 · 10-8) umgeben ist von vier anderen in der den vier Tetraëderecken entsprechenden Weise, d. h. so, daß die im Modelle durch Metallstäbe hergestellten geradlinigen Verbindungen der Atome zugleich die Valenzrichtungen des Kohlenstoffes darstellen. Die Orientierung der Kohlenstoffatome in den beiden Raumgittern muß aber eine in der Richtung der trigonalen Axe entgegengesetzte sein, weil sonst diese Richtung eine polare sein würde, während nach Van der Veen's 1) Untersuchung der Diamant in der Hexaëderdiagonale keine Spur von Polarität erkennen läßt. Die Krystallstruktur des Diamanten kann daher auch folgendermaßen definiert werden: die Kohlenstoffatome bilden zwei ineinandergestellte, flächenzentrierte kubische Raumgitter, von denen das eine in das andere übergeführt wird, wenn wir es um eine der Hexaëderkante parallele Axe, die durch die Mitte des Abstandes zweier benachbarter, entgegengesetzt orientierter Kohlenstoffatome hindurchgeht, um 180° drehen und zugleich in der Richtung jener Axe um 4 der Hexaëderseite h verschieben. Derartige Schraubungsaxen befinden sich nicht unter den von Sohncke zur Herleitung seiner Punktsysteme benutzten Deckbewegungen, daher auch keines seiner 65 regelmäßigen Systeme der Struktur des Diamanten entspricht. Sohncke2 hat aber selbst als möglich einige allgemeinere regelmäßige Punktsysteme besprochen, welche nicht unmittelbar zu den 65 früher von ihm ermittelten Systemen gehören und trotzdem mit großer Regelmäßigkeit begabt sind«, und Fedorow3) hat gezeigt, daß die Sohncke'sche Definition des der Herleitung der möglichen regelmäßigen Punktsysteme zugrunde liegenden Prinzips einer Erweiterung bedarf.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1913, 51, 545.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 14, 427.

<sup>3)</sup> Fedorow, diese Zeitschr. 1892, 20, 39.

Was nun die Symmetrie der Diamantstruktur betrifft, so besitzt dieselbe keine Ebene der Symmetrie und nur zweizählige Axen parallel den Hexaëderkanten, sowie dreizählige parallel den Oktaëdernormalen. dieser Inferiorität gegenüber der Symmetrie der Krystallformen des Diamanten hängt vielleicht die große Neigung desselben zur Bildung von Pseudozwillingen nach {100} zusammen, welche es veranlaßt hat, früher das Mineral der hexakistetraëdrischen Klasse zuzuzählen.

Nach den Bragg's 1) sprechen die Beobachtungen an der Zinkblende dafür, daß deren Krystallstruktur ebenfalls durch das in Taf. VII abgebildete Modell dargestellt wird, indem von den beiden flächenzentrierten Raumgittern das eine durch die Zinkatome, das andere durch die Schwefelatome gebildet wird; dann entspräche der Inhalt des einfachen hexaëdrischen Raumgitters vier Molekülen ZnS, und es ergibt sich  $h = 5.43 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>). Da hierbei die trigonale Axe abwechselnd mit Zink- und Schwefelatomen besetzt ist, hat sie einen ausgesprochen polaren Charakter, was bekanntlich mit dem pyroëlektrischen Verhalten des Minerals übereinstimmt. Natürlich entsprechen die Verbindungen der Atome nun nicht mehr den Valenzrichtungen, und wenn hiermit die abweichende (rhombendodekaëdrische) Spaltbarkeit der Zinkblende zusammenhängt, so würde sich daraus die Notwendigkeit der Revision unserer Anschauungen über die Kohäsion der Krystalle ergeben, welche vielleicht die Lösung des Problems der Valenz näher rücken würde.

Am 27. November 1913 teilte W. H. Bragg<sup>3</sup>) die Resultate der Diskussion derjenigen Beobachtungen mit dem »X-Strahlen-Spektrometer« mit, welche inzwischen an anderen krystallisierten Substanzen von W. L. Bragg und ihm angestellt worden waren. Es sind dies folgende:

Im Steinsalz bilden die Natrium- und Chloratome ebenfalls je ein flächenzentriertes kubisches Raumgitter; diese beiden sind aber so ineinandergestellt, daß das eine durch einfache Translation in der Richtung der Hexaëderkante um deren halbe Länge 1/h in das andere übergeht; infolgedessen bestehen die um ½ h voneinander abstehenden hexaëdrischen

<sup>1)</sup> Proceed. Roy. Soc. London A 89, 286.

<sup>2)</sup> Nach Mitteilung Prof. Sommerfeld's (während des Druckes) findet die Braggsche Ansicht über die Struktur der Zinkblende ihre volle Bestätigung an den ursprünglichen Aufnahmen von Laue-Friedrich-Knipping, wie Sommerfeld auf dem 2. Solvay-Kongreß (Brüssel 1913, Bericht im Erscheinen; vgl. auch Ewald, eine im Erscheinen begriffene Arbeit in d. Ann. d. Phys. 1914) ausgeführt hat. Sowohl die 4-, 3- und 2zähligen, wie auch die unsymmetrischen Aufnahmen lassen sich auf Grund jener Struktur und geeigneter Annahmen über die Intensitätsverteilung im auffallenden Röntgenspektrum vollständig erklären, in dem Sinne, daß alle solche Flecke und nur solche beobachtet wurden, die hiernach theoretisch zu erwarten sind.

<sup>3)</sup> Proceed. Roy. Soc. 1914, 89, 468. Während des Druckes dieser Zeitschrift folgten noch die Beobachtungen an Schwefel und Quarz.

72 P. Groth.

Netzebenen aus gleichvielen Atomen beider Elemente, ebenso die rhombendodekaëdrischen, während | {411} in gleichen Abständen Netzebenen miteinander alternieren, von denen die einen nur Chlor-, die anderen nur Natriumatome enthalten. Dieses regelmäßige Punktsystem besitzt die gleichen Ebenen und Axen der Symmetrie, wie die Steinsalzkrystalle.

Im Fluorit bilden die Calciumatome wieder ein flächenzentriertes kubisches Raumgitter, wie die Zinkatome im Sphalerit; während aber in letzterem von den acht Hexaëdern, in welche der Würfel mit der Seitenlänge h durch die hexaëdrischen Netzebenen mit den Abständen  $\frac{1}{2}h$  geteilt wird, nur vier im Zentrum mit Schwefelatomen besetzt sind (vgl. Taf. VII), sind hier alle acht Würfel durch Fluoratome zentriert. Das Punktsystem, welches die volle Symmetrie der Flußspatkrystalle besitzt, besteht aus äquidistanten ( $d=\frac{1}{4}h$ ) hexaëdrischen Netzebenen von zweierlei Art, indem immer eine mit Calciumatomen und eine mit der doppelten Anzahl von Fluoratomen besetzte miteinander abwechseln, ferner aus äquidistanten gleichartigen Netzebenen parallel  $\{110\}$ , deren jede Calcium- und Fluoratome im Verhältnis 1:2 enthält, endlich aus zweierlei oktaëdrischen Netzebenen, von denen die einen nur aus Calcium-, die anderen nur aus Fluoratomen bestehen, und zwar befinden sich zwei der letzteren zwischen je zweien der ersteren in den Abständen  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  von der Distanz der Calciumnetzebenen.

Für Pyrit ergibt sich eine analoge Anordnung der Eisenatome, wie für die Calciumatome im Fluorit, und eine Besetzung aller acht oben erwähnten Teilwürfel mit je einem Schwefelatom; während aber beim Flußspat die Fluoratome die Zentren dieser Teilwürfel einnehmen, scheinen sich hier die Schwefelatome zwar auf den Diagonalen, aber nicht im Abstande ½, sondern etwa ½ deren Länge von dem nächsten Eisenatom entfernt zu befinden, und zwar so, daß in jedem Würfel eine polare dreizählige Axe vorhanden ist und in der Gesamtheit von acht Teilwürfeln die entsprechenden acht Richtungen sämtlich repräsentiert sind; das Punktsystem hat außerdem zweizählige Schraubenaxen parallel den Hexaëderkanten. Diese Symmetrieverhältnisse würden für die, aus verschiedenen Gründen schon früher angenommene Zugehörigkeit des Pyrit zu der tetraëdrisch-pentagondodekaëdrischen Klasse sprechen. Ähnliche Resultate ergab auch der Hauerit.

Endlich wurde die Krystallstruktur des Calcit aus den beobachteten Spektren berechnet mit folgendem Ergebnis: Die Calciumatome bilden vier rhomboëdrische Raumgitter mit den Seiten  $6,38\cdot 10^{-8}$  cm und den Winkeln  $\alpha=102^{\circ}$ , so ineinandergestellt, daß ein flächenzentriertes Rhomboëdersystem entsteht, wie es aus dem flächenzentrierten kubischen Raumgitter durch homogene Deformation (Kompression in einer Diagonale des Würfels) hervorgehen würde; die Kohlenstoffatome liegen in den Mitten der Seiten der Calciumrhomboëder und die Sauerstoffatome in den von Kohlenstoff gebildeten basischen Netzebenen (parallel  $\{111\}$ ) zwischen je zwei benach-

barten Kohlenstoffatomen in 1 des Abstandes beider von dem einen entfernt. Das Punktsystem, welches die Symmetrie der Kalkspatkrystalle besitzt, enthält in der Länge der trigonalen Axe des Calciumrhomboëders drei nur aus Calciumatomen bestehende äguidistante basische Netzebenen und in den Mitten zwischen ihnen drei weitere, welche ebenso die Kohlenstoffatome in den Ecken gleichseitiger Dreiecke und die Sauerstoffatome in drei ebenen Gittern von der gleichen Anordnung enthalten, die gegen das trigonale Gitter der Kohlenstoffatome um 1 in der Richtung je einer Seite des letzteren verschoben sind. Dieser Anordnung entsprechen auch die Spektren der an den Netzebenen parallel {400} reslektierten Röntgenstrahlen.

Aus allen diesen Resultaten geht nun unwiderleglich hervor, daß in den Krystallen von »Molekülen« nicht mehr die Rede sein kann, und daß es sich bei der Krystallstruktur nur um das Gleichgewicht von Atomkräften handelt. Übereinstimmend mit den S. 67 auseinandergesetzten Anschauungen müssen wir also jetzt den krystallisierten Zustand in folgender Weise definieren: »Ein Krystall ist ein homogener (d. h. in sehr kleinen Abständen periodisch gleich beschaffener) Körper, welcher aus den Atomen in der Art aufgebaut ist, daß deren Schwerpunkte (ruhend gedacht) ein aus einer Anzahl ineinandergestellter kongruenter Raumgitter bestehendes regelmäßiges Punktsystem bilden.« Moleküle existieren nur in den amorphen Körpern (den Gasen, Flüssigkeiten, Kolloiden) 1). Infolgedessen kann die Polymorphie nicht mehr durch die verschiedene Molekulargröße der Modifikationen erklärt werden, und es wird eine der wichtigsten Aufgaben der neuen Methode sein, die noch nicht gelöste Frage nach dem Unterschiede zwischen physikalischer und chemischer Isomerie zu beantworten. Andere, oben bereits angedeutete, noch zu lösende Fragen sind die nach den Beziehungen zwischen Struktur und Kohäsion der Krystalle, welche geeignet wären, einen Einblick in die Natur der Atomkräfte zu gestatten, und die Frage nach dem Verhältnis der Symmetrie der Struktur zu derjenigen des Krystalles, zu deren Lösung die bisherigen Theorien der Krystallstruktur nur als, wenn auch wichtige, Vorarbeiten zu betrachten sind. Ebenso werden auch die »topischen Parameter«, als provisorische Hilfsmittel für die Vergleichung chemisch verwandter Körper, in Zukunft durch die wirklichen Dimensionen der Raumeinheiten der Krystalle ersetzt werden müssen.

<sup>4)</sup> Das Wort »Krystallmolekül« bildet daher eigentlich eine contradictio in adjecto. Trotzdem wird es wohl noch lange in der Literatur spuken, ebenso wie noch immer für Formen der Krystalle mit unzweifelhaft rhomboëdrischer Struktur Symbole gebraucht werden, wie  $-\frac{1}{2}R\{01\overline{12}\},\frac{1}{4}R\{10\overline{14}\},\infty P^{\frac{5}{4}}\{5\overline{4}10\}...$  statt der allein rationellen {110}, {211}, {321}... Das Gesetz der Trägheit hat eben eine große Macht.

## VII. Auszüge.

1. W. H. Emmons (in Chicago, Illinois): Der Einfluß von Manganverbindungen bei der oberflächlichen Umwandlung und sekundären Anreicherung der Goldlagerstätten (Trans. American Institute Mining Engineers, 41, 768—837).

Salze von  $Fe^{\prime\prime\prime}$ ,  $Mn^{\prime\prime\prime}$  und  $Cu^{\prime\prime}$  sind in natürlichen Wassern zugleich mit Chloriden vorhanden und machen Cl frei, das Gold löst. Allein die manganhaltigen Lösungen sind in der Kälte wirksam, denn eine 0,4% Chlorid enthaltende Lösung wirkt auf Gold ein, wenn Manganverbindungen zugegen sind. Eine solche natürliche Lösung kann dann Gold lösen und es fortführen an Stellen, wo keine Oxydation eintreten kann. Metallsalze werden reduziert und Gold wird hauptsächlich durch  $FeSO_4$  gefällt. Es bildet sich dabei Limonit und Kaolin, wenn die Säuren neutralisiert werden. Gold bildet sich so neben sekundären Kupfer- und Silbersulfiden.

Die Goldlagerstätten der Vereinigten Staaten stehen mit den oben erwähnten Tatsachen der sekundären Anreicherung in Einklang.

Ref.: W. T. Schaller.

2. O. A. Derby (in Rio de Janeiro, Brazil): Spekulationen über die Genesis des Diamantes (Journal of Geology 1911, 19, 627—631).

Die Serpentinisierung in den Kimberliten und die gleichalterigen Calcitbildungen mögen hervorgerufen worden sein durch tiefgreifende thermale Prozesse. Möglicherweise entstand der Diamant infolge einer Reaktion, durch welche der C des  $CO_2$  in fester Form abgeschieden wurde.

Ref.: W. T. Schaller.

3. S. Kôzu (in Tokyo): Vorläufiger Bericht über einige Eruptivgesteine Japans. IV. (Ebenda, 633—644, m. Fig.).

Anorthitkrystalle der Lava vom Tarumaivulkan (Eruption von 1909) zeigten die Formen  $P\{001\}$ ,  $M\{040\}$ ,  $T\{4\bar{1}0\}$ ,  $l\{410\}$ ,  $t\{201\}$ ,  $y\{20\bar{1}\}$ ,  $e\{021\}$ ,  $n\{0\bar{2}1\}$ ,  $m\{111\}$ ,  $o\{11\bar{1}\}$ ,  $p\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $v\{24\bar{1}\}$ . 4 Trachten: prismatisch parallel der a-Axe, tafelig parallel M, tafelig parallel P, kubisch oder gleichseitig. Zwillinge nach dem Karlsbader-, Manebacher-, Albit- und Periklingesetz. Auslöschung auf  $P(001) = -36^{\circ}$  54' und auf  $M(010) = -35^{\circ}$  24'. Mittlerer Brechungsindex = 1,5785 · 2 $V_a = 85^{\circ}$  39' (negativ). Optisch =  $Ab_4An_{96}$  —  $Ab_5An_{95}$ . Analyse:

 $SiO_2$ , 43,51;  $Al_2O_3$ , 35,75; FeO, Spur; MgO, 1,11; CaO, 19,48;  $Na_2O$ , 0,61;  $K_2O$ , 0,05; zusammen 100,53. Nach Abzug von Olivin:  $SiO_2$ , 43,30;  $Al_2O_3$ , 36,31; CaO, 19,77;  $Na_2O$ , 0,62; entsprechend  $Ab_{5,4}An_{94,5}$ .

Ref.: W. T. Schaller.

4. A. F. Rogers (in Palo Alto, Californien): Korundsyenit von Montana (Journal Geology 1911, 19, 748-751).

Ein gneißartiger Korundsyenit, zusammengesetzt aus Mikroklin-Perthit, Biotit und Korund mit untergeordneten Mengen von Sillimanit, Muskovit und Zirkon, enthielt außerdem 0,5 % Baddeleyit. Der niedrige Kieselsäuregehalt des Gesteins ist wahrscheinlich der Grund für die Bildung von Baddeleyit anstatt von Zirkon.

Ref.: W. T. Schaller.

5. C. L. Breger (in Chicago, Illinois): Entstehung einiger Minerallagerstätten durch Bakterientätigkeit (Mining World 1911, 35, 289-291).

Die Wichtigkeit der Tätigkeit der nitrifizierenden Bakterien bei der Bildung der Salpeterlager wird nachdrücklich betont. Drei Theorien werden angeführt: 4. Die Nitrate wurden von Bakterien nahe der Oberfläche erzeugt, und die Lager entstanden durch Absatz der gelösten Nitrate aus den in die Tiefe sickernden Lösungen; 2. die Lösungen stiegen von tieferliegenden Bakterienherden in die Höhe; 3. die Lager leiten sich von verstreuten Nitraten ab. Eingebettete Schwefellager (Italien, Louisiana) wurden von Schwefelbakterien gebildet. Schwefelbakterien nehmen  $H_2S$ , der aus zerfallender organischer Materie entsteht, auf und zerlegen ihn. Hierbei wird der S zurückgehalten, während der S mit S und S

6. E. H. Kraus (in Ann Arbor, Michigan): Eine neue Jolly'sche Wage (Amer. Journ. Science 1911, 31, 561-563, m. Fig.).

Es wird eine abgeänderte Form der Jolly'schen Wage beschrieben, die ein genaues und rasches Arbeiten zuläßt. Der Hauptvorteil der neuen Form besteht in der Ablesevorrichtung der Verlängerung der Spiralfeder und darin, daß nur zwei Ablesungen und eine einfache Division zur Bestimmung des spez. Gewichtes nötig sind.

Ref.: W. T. Schaller.

7. 0. Veatch (in Atlanta, Georgia): Graphit in Quarzadern (Science 1911, 33, 38).

Vorkommen von kleinen Flocken und unregelmäßigen Nestern von Graphit in Quarzadern von Troup County, Georgia. Vermutet wird die Herleitung des Kohlenstoffes aus Kohlendioxyd oder Kohlenwasserstoffdampf, der in der Kieselsäurelösung enthalten war. Weitere Mineralien sind nicht zugegen. Der Graphit macht 2-3 % des Ganges aus.

Ref.: W. T. Schaller.

8. A. F. Rogers (in Palo Alto): Eine neue Wage zur spez. Gewichtsbestimmung (Ebenda, 34, 58-60, m. Fig.).

Es wird eine Abänderung einer Balkenwage beschrieben, an der das spez. Gewicht unmittelbar abgelesen werden kann. Berechnungen sind nur einmal auszuführen und als Teilungen auf den Wagebalken einzutragen.

Ref.: W. T. Schaller.

9. F. B. Laney (in Washington): Über die Beziehungen zwischen Kupferglanz und Buntkupfererz in den Kupfererzen des Virgiling-Distrikts, Nord-Carolina und Virginia (Proceed. United States National Museum 1911, 40, 513—524, m. Fig. u. Taf.).

Die in spaltartigen Adern auftretenden Erze sind Kupferglanz und Buntkupfererz. Buntkupfererz waltet leicht vor. Es stammt augenscheinlich von einer Ablagerung her und ist primär. Kupferglanz hat sich in zwei Perioden gebildet: 1. er ist beschränkt auf die oberen Teile der Adern, füllt ein Netzwerk feiner Sprünge in dem Buntkupfererz aus, 2. er ist gleichzeitig entstanden und krystallographisch mit dem Buntkupfererz verwachsen.

Der größere Teil des Kupferglanzes des Virgilina-Distrikts ist primär und leitet sich keineswegs von anderen Kupfermineralien durch Umwandlungsprozesse ab.

Ref.: W. T. Schaller.

10. F. A. Canfield (in Dover, N. J.): Thomsonit von New Jersey (School Mines Quaterly 1911, 32, 215-216).

Der sogenannte Epistilbit von Bergen Hill erweist sich als Thomsonit. Anal.:  $SiO_2$ , 37,90;  $Al_2O_3$ , 31,40; CaO, 12,80;  $Na_2O$ , 4,53;  $H_2O$ , 13,05; Verlust 0,32; zusammen 100,00. Ref.: W. T. Schaller.

11. A. F. Rogers (in Palo Alto, Californien): Eine neue Synthese und ein neues Vorkommen von Covellit (Ebenda, 298—304, m. Fig.).

Beim 14 stündigen Erhitzen im geschlossenen Rohre von feingepulvertem Sphalerit mit einer Kupfersulfatlösung auf 150°—160° wurde Covellit gebildet. Das Produkt bestand zu 90,5% aus Covellit (Anal. I). Eine Pseudomorphose (Anal. II) von Covellit nach Sphalerit wurde in der Big Coon Mine in West Seventh Street, Galena, Kansas gefunden.

	la	I b für Sphalerit abgeleitet	Па	Il b für Sphalerit abgeleitet
Cu	60,10	66,44	18,80	67,10
Zn	5,98	-	43,68	<u> </u>
Fe	0,74	**************************************	4,47	
S	33,75	33,59	34,37	32,90
zus.	100,75	100,00	99,49*	100,00

<sup>\*)</sup> Einschließlich 4,47 % SiO2.

Ref.: W. T. Schaller.

12. E. S. Bastin (in Washington): Geologie der Pegmatite und vergesellschafteter Gesteine von Maine (Bull. 1911, 445, United States Geolog. Survey, 152 S., 19 Taf., Fig.).

Eine geologische und mineralogische Beschreibung der wohlbekannten Fundstellen, Auburn, Hebron, Paris, Rumford usw. mit einer Übersicht über den Bergbau auf die wirtschaftlich wichtigen Pegmatitmineralien (Feldspat, Quarz, Glimmer, Turmalin, Beryll, Topas).

13. W. H. Weed (in New York): Kupferlager der Appalachian States (Bull. 1911, 455, United States Geolog. Survey, 166 S., 5 Taf., 32 Fig.).

Die Kupfererze kommen in sechs Typen vor:

4. Ducktown-Typus. Pyritlinsen und Adern in krystallinen Schiefern. Erze: Pyrit, Magnetkies, Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit. Gangmineralien: Quarz, Aktinolith, Biotit, Granat, Epidot, Pyroxen, Zoisit.

2. Typus der Cu-haltigen Quarzadern. Sulfidische Erze enthaltende Quarzadern. Drei Abarten: a) Virgilina-Abart: Quarz, Chalkosit, Bornit; b) Gold

Hill-Abart: Quarz, Pyrit, Chalkopyrit; c) Seminole-Abart: Quarz, Pyrit.

3. Carolinian-Typus. Bänder von Amphibolit, die Glimmerschiefer durchziehen, führen fein zerteilt oder in Nestern Chalkopyrit und Pyrit. Mineralien: Quarz, Pyrit, Chalkopyrit und Magnetkies mit Umwandlungsprodukten.

4. New Jersey-Typus. Imprägnierte Schiefer und Sandsteine, die an Trappmassen anstoßen und teilweise von diesen eingeschlossen sind. Mineralien: Ged. Kupfer, Oxyde und Carbonate von Kupfer, selten Chalkosit und Bornit.

5. Pahaquarry-Typus. Devonische Sandsteine mit Kupfererzen durchsetzt, und Schiefer usw. der Coal Mesure Regions, die ab und zu Erze führen. Mineralien: Chalkosit, Oxyde und Carbonate von Kupfer.

6. Blue Ridge (Catoctin)-Typus. Nester und miteinander verbundene Ausfüllungen in den oberen Teilen basaltischer Gesteine. Mineralien: Ged. Kupfer und Cuprit mit Quarz und Epidot. Ref.: W. T. Schaller.

14. J. D. Irving (in New Haven, Connecticut) und H. Bancroft (in Washington): Geologie der Erzlager in der Nähe von Lake City, Colorado (Bull. 1911, 478, United States Geolog. Survey, 128 S., 8 Taf., 33 Fig.).

Die Erzlager können nach ihren mineralogischen Merkmalen in drei Gruppen

eingeteilt werden, die natürlich wieder Abstufungen zeigen.

4. Tetraedrit-Rhodochrosit-Gruppe: Lager, die als hauptsächliche Erze folgende enthalten: Galenit, Tetraedrit (Silber-Eisen-Tetraedrit), Sphalerit, Pyrit, Chalkopyrit. Hauptgangmineralien: Quarz, Rhodochrosit und Baryt.

2. Quarz-Galenit-Sphalerit-Gruppe. Gekennzeichnet durch Galenit und Sphalerit mit etwas Chalkopyrit und Tetraedrit und mit Quarz. Baryt

fehlt ganz oder ist sehr selten.

3. Tellurid-Gruppe. Die Adern enthalten in Quarz feinzerteilte Telluride mit untergeordnetem Galenit, Sphalerit, Pyrit, Chalkopyrit, Tetraedrit, Hinsdalit und Baryt.

Außer den oben erwähnten Mineralien werden gefunden: ein Wismutsulfid, Calaverit, Sylvanit, Krennerit, Petzit, Hessit [auch Rickardit, ged. Tellur — D. Ref.], und die sekundären Mineralien: Dolomit, Calcit, lösliche Sulfate von Eisen und Kupfer, Eisenoxyde, Manganverbindungen, Malachit, Azurit, Anglesit, Cerussit, ged. Kupfer, ged. Silber, ged. Gold, Pyrargyrit, Proustit, Chalkosit, Covellit, Galenit, Bornit, Argentit.

Ref.: W. T. Schaller.

15. A. S. Eakle (in Berkeley): Neocolemanit, eine Varietät von Colemanit und Howlit von Lang, Los Angeles County, Californien (Bull. Dept. Geology, University California 1911, 6, 179—189, m. Taf.).

Neocolemanit kommt als geschichtetes Lager, dessen Hauptflöz 6—10 Fuß dick ist, vor. Es ist eingebettet in schwarze, kohlige Schiefer und wird für das Endprodukt eines austrocknenden Sumpfes gehalten, der Mergel und Kalktuff mit Schlamm und erheblichen Mengen organischer Materie enthielt. Später überflutete

borsäurehaltiges Wasser das Becken und wandelte das Calciumcarbonat in Borat um. Der Neocolemanit ist gewöhnlich dicht, selten gut krystallisiert. Spaltbarkeit parallel b {010} gut, parallel c {001} deutlich. Drei Krystalltrachten wurden festgestellt: 1. große, weiße, einfache Krystalle mit vorwiegend {110} und {011}; 2. gewöhnliche Tracht, blaßbraune Krystalle mit der größten Formenkombination; 3. weiße oder farblose, längliche, prismatische Krystalle {110}, endigend durch { $\overline{2}23$ }. Beobachtete Formen: c {001}, b {010}, a {100}, t {210}, m {110}, {t {230}, a {011}, a {021}, b { $\overline{2}01$ }, b { $\overline{3}01$ }, b { $\overline{2}21$ }, a { $\overline{6}61$ }, a { $\overline{2}21$ }, a { $\overline{6}61$ }, a { $\overline{2}21$ },

Axenverhältnis: a:b:c=0.7771:1:0.5492,  $\beta=111^{\circ}40'$ ; (Colemanit

 $= 0.7768:1:0,5430, \beta = 110^{\circ} 07'$ 

Neocolemanit ist optisch positiv, Axenebene senkrecht b {010}, Winkel zwischen der Axe der kleinsten Elastizität und der Vertikalaxe = 42° in dem spitzen Winkel  $\beta$ . Brechungsindices:  $\alpha$  = 1,58185,  $\beta$  = 1,58746,  $\gamma$  = 1,60984;  $2V = 54^{\circ}$  36′. Gemessen  $2E_{Na} = 95^{\circ}$  22′.

Analysen von Neocolemanit (1.) und begleitendem Howlit (2.) ergaben:

	4.	2.
$B_2O_3$	49,45	45,56
CaO	27,76	28,26
$H_2O$	22,48	11,37
$SiO_2$	_	14,81
	99,69	100,38
spez. Gew.	2,423	2,531

Der begleitende Calcit zeigte: {1010}, {0112}, {0995}, {1011}, {0004},

{0221}.

Krystalltrachten:  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{01\overline{1}2\}$ ;  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{01\overline{1}2\}$ ,  $\{09\overline{9}5\}$ ,  $\{10\overline{1}4\}$ ,  $\{0004\}$ ;  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{10\overline{1}4\}$ ,  $\{02\overline{2}4\}$ .

Ref.: W. T. Schaller.

16. R. A. A. Johnston (in Ottawa): Hexahydrit, ein neues Mineral (Summary Report Geol. Survey branch Department of Mines for 1910, Canada 1911, 256-257).

Das neue Mineral wurde an der Ostküste des Bonaparte River etwa halbwegs zwischen Cargill und Scottie Creeks, District Lillooet, British Columbia gefunden. Es kommt in einem umgewandelten Gesteine vor und hat eine mäßig grobe, säulenförmige Struktur, ab und zu tritt es auch feinfaserig auf. Prismatische Spaltbarkeit, zerreiblich, muscheliger Bruch, Perlmutterglanz, weiß mit einer zartgrünen Färbung, undurchsichtig, bitterer, salziger Geschmack. Vor dem Lötrohr bläht es sich auf, unter Verlust von Wasserdampf, schmilzt jedoch nicht. Leicht löslich in kaltem Wasser. Dichte bei 15½° = 1,757.

	4.	2.	3.
	Analyse	Abzug von Kieselsäure u. Umrechnung auf 400 %	Berechnet für $MgSO_4 \cdot 6H_2O$
$SO_3$	34,52	35,19	35,09
MgO	47,45	47,48	47,55
$H_2O$	46,42	47,33	47,37
Unlösl. $(SiO_2)$	1,78		
	99,87	100,00	100,00

Ref.: W. T. Schaller.

17. R. A. A. Johnston (in Ottawa): 1. Awaruit, Almandin und Magnetit (Summary Report Geol. Survey branch Department of mines for 1910, Canada 1911, 257—259).

Awaruit aus den Gold-Schleusenkästen von Hoole Canyon, Pelly River, Yukon, hatte die Zusammensetzung: Ni, 74,34; Fe, 21,35; Co, 1,34; Cu, 0,48; P, 0,08; S, 0,03; unlösl. 1,72; zus. 99,34. Dichte (15 $\frac{1}{2}$ °) = 7,746.

Magnetit (Dichte = 5,065) verwachsen mit Awaruit, enthielt keine ungewöhnlichen Metalle.

Almandin (Dichte = 3,991), auch mit Awaruit verwachsen, hatte die Zusammensetzung:  $SiO_2$ , 37,7;  $Al_2O_3$ , 21,1;  $Fe_2O_3$ , 2,4; FeO, 31,9; MnO, 1,5; MgO, 5,1; CaO, 0,0; zus. 99,7.

- 2. Axinit. Analyse von Axinit von Nickel Plate Mountain, Osoyoos Mining Division, Yale District, British Columbia ergab:  $SiO_2$ , 42,18;  $B_2O_3$ , 5,22;  $Al_2O_3$ , 18,12;  $Fe_2O_3$ , 0,98; FeO, 7,20; MnO, 3,89; ZnO, 0,09; CaO, 19,91; MgO, 1,43;  $H_2O$ , 0,35; zus. 99,37.
- 3. Umwandlungsprodukt nach Amphibol. Ähnliche Umwandlungsprodukte wurden von verschiedenen Fundorten in Quebec beobachtet, und eines von Egan, Ottawa County, Quebec wurde analysiert. Das Material ist innig verwachsen und sehr häufig vermischt mit einem sehr dunklen grünen oder grünlichschwarzen Amphibol. Es besitzt wachsartige Textur und fühlt sich schwach seifig an, schmilzt schwierig und wird von verd. HCl in der Kälte unter Abscheidung gelatinöser  $SiO_2$  zersetzt. Es ist nahe verwandt mit Saponit, wie die Analyse zeigt:  $SiO_2$ , 42,76;  $Al_2O_3$ , 4,32;  $Fe_2O_3$ , 2,57; CaO, 4,92; MgO, 25,30;  $H_2O$ , 23,43. Dichte = 2,162.
- 4. Linarit. Krystalle von Linarit von der Beaver Group, Beaver Mountain, Slocan, West Kootenay, British Columbia (Dichte 5,23) hatten folgende Zusammensetzung:  $PbSO_4$ , 75,17; CuO, 19,88;  $H_2O$ , 4,73; zus. 99,78. Die tafeligen Krystalle zeigten folgende Formen:  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{141\}$ ,  $\{112\}$  und \* $f\{104\}$ . Zwillingsebene  $\{100\}$ . Für die neue Form  $f\{104\}$  wurden gefunden:

$$\varphi = 90^{\circ}$$
  $\varrho = 8^{\circ} 22'$  (berechnet  $\varrho = 8^{\circ} 23'$ ).

(Gemessen von V. Goldschmidt und W. Nicol.)

5. Diamant. — Diamant wurde als Gemengteil eines umgewandelten Peridotit am Ostabhange des Olivine Mountain etwa zwei Meilen südlich des Tulameen River, Yale District, British Columbia gefunden. Er war innig verwachsen mit unmagnetischem Chromit.

Ref.: W. T. Schaller.

18. F. K. Cameron und W. J. Mc Caughey (in Washington): Über Apatlt und Spodiosit (Journ. Physical Chemistry 1911, 15, 463-470, 3 Fig.).

Künstlicher Chlor-Apatit wurde durch Hinzufügung eines Überschusses von Dicalciumphosphat zu geschmolzenem Calciumchlorid, Abkühlen und Auswaschen des Calciumchlorides erhalten. Bei Verwendung eines basischen Calciumphosphates an Stelle von Dicalciumphosphat war das Endprodukt ganz Chlor-Spodiosit. Der künstliche Chlor-Apatit besteht aus langen und kurzen hexagonalen Prismen

mit bipyramidaler Endigung. Dichte = 3,01. Brechungsindex für den ordentlichen Strahl und Na-Licht = 1,666. Doppelbrechung geringer als 0,002.  $(0001):(10\overline{1}1)=39^{\circ}4'$ . Analyse:

		perecnnet
Ca	38,0	38,5
P	18,1	47,9
Cl	6,8	6,8

Künstlicher Fluor-Apatit zeigte m {10 $\overline{1}$ 0}, c {0001} mit einer zurück-

tretenden Pyramide.

Künstlicher Chlor-Spodiosit besteht aus flachen rhombischen Tafeln:  $\{140\}$ ,  $\{004\}$ . Selten  $\{040\}$ . Gute Spaltbarkeit nach der Basis. Dichte bei  $23^\circ = 3,044$ .  $(140): (1\bar{1}0) = 82^\circ$ . a = a, b = b, c = c. Optisch positiv. a = 4.649,  $\beta = 4.665$ ,  $\gamma = 4.670$ ;  $\gamma - \alpha = 0.024$ . Analyse:

		berechnet
Ca	37,8	38,0
$\boldsymbol{P}$	14,7	14,7
Cl	46,36	16,7

Ref.: W. T. Schaller.

19. H. O. Hofman und C. Y. Wen (in Boston): Bildungswärmen einiger Ferrocaliumsilicate (Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1911, 41, 495—511).

Die Bildungswärmen wurden bestimmt für:

4. Ferrosilikat (FeO, 70,80; SiO2, 29,20);

2. Ferrocalciumsilikat (FeO, 57,58; CaO, 12,00;  $SiO_2$ , 30,42);

3.  $(FeO, 40,30; CaO, 28,00; SiO_2, 34,70).$ 

Die bei der Bildung dieser drei Silikate entwickelten Wärmemengen zeigen mit wachsendem CaO-Gehalte eine Steigerung. Ref.: W. T. Schaller.

20. N. Preus (in Madrid): Ein neues Mineral und eine neue Quelle für Kaliumsulfat (Eng. and Min. Journ. 1911, 91, 261).

Der Fundort befindet sich in der Nähe der Eisenbahnstation Benahabux, 10 km von Almeria, Spanien. Das Mineral wurde Calafatit und Galafatit genannt. Zusammensetzung:  $Al_2O_3$ , 37,98;  $K_2O$ , 9,64;  $H_2O$ , 17,61;  $SO_3$ , 34,77. Einige parallele Adern mit einer Ausdehnung von 5—6 m sind gefunden worden. Man beabsichtigt das Mineral auf Kaliumsulfat zu verarbeiten. [Das Mineral ist ohne Zweifel identisch mit Alunit — D. Ref.] Ref.: W. T. Schaller.

21. O. C. Farrington (in Chicago): Zusammenstellung von Analysen und darauf gegründete Klassifikation der Meteorsteine (Field Museum of Natural History, Geological Series 1911, 3, Nr. 9, 195—229).

Verf. gibt eine Zusammenstellung von Meteorsteinanalysen ähnlich der, die er für Meteoreisen gegeben hat. Auf Grund der Analysen stellt er eine quantitative Klassifikation der Meteorite auf nach der von Cross, Iddings, Pirsson und Washington für irdische Eruptivgesteine vorgeschlagenen Methode. Was die Analysen und ihre Diskussion anbelangt, so muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Verf. hat auf Grund der angegebenen Analysen folgende wertvolle Berechnungen angestellt:

## Durchschnittliche Zusammensetzung:

	der Meteorsteine	der Meteoreisen	der Meteorite
	4.	2.	3.
SiO <sub>2</sub>	39,12	-	44,07
$Al_2O_3$	2,62		.0,74
$Fe_2O_3$	0,38		0,44
$Cr_2O_3$	0,44	-	0,42
FeO	46,43		4,55
MnO	0,48	· ·	0,04
NiO	0,21	<del></del> .	0,06
MgO	22,42		6,33
CaO	2,34	-	0,65
$Na_2O$	0,84		0,23
$K_2O$	0,20		0,05
$H_2O$	0,20		-
Fe	11,46	90,85	68,43
Ni	1,15	8,52	6,44
Co	0,05	0,59	0,44
S	4,98	0,04	0,49
P	0,04	0,17	0,14
$P_2O_5$	0,03		0,01
C	0,06	0,03	0,04
Ni, Mn, Cu	i, Sn 0, 02	Cu 0,02	Cu 0,01
$TiO_2$	0,02	Cr 0,01	0,04
$SnO_2$	0,02		Cr 0,01
	99,82	100,23	99,98

Ref.: W. T. Schaller.

22. A. P. Brown (in Philadelphia, Pennsylvanien): Über Hämoglobinkrystalle (Aus »Die Unterscheidung und Beschreibung von sich entsprechenden Proteïnen und anderer Lebensstoffe in Beziehung zu ihrer biologischen Klassifizierung und organischen Entwicklung« von E. T. Reichert. — Veröffentlichung 116, Carnegie Institution of Washington, 1909, 338, 411 Fig., 100 Tafeln). Mit 3 Textfiguren.

Ein ausgezeichneter Rückblick auf frühere Arbeiten über Hämoglobinkrystalle ist gegeben. Die Untersuchungsmethoden sind im einzelnen beschrieben. Auf 100 Tafeln (vgl. Fig. 2, S. 86) finden sich 600 (aus 2500 ausgewählt) vorzügliche Mikrophotographien von Hämoglobinkrystallen. Außerdem sind 411 Krystalle geometrisch gezeichnet wiedergegeben (vgl. Fig. 1, S. 83 und Fig. 3, S. 93).

Die angewandte Untersuchungsmethode ist folgende:

4. Beim Auffangen des Blutes wurde Oxalat hinzugefügt, um eine Koagulation zu verhüten, 2. durch Zusatz von Äther wurde das Hämoglobin in Freiheit gesetzt, 3. durch Zentrifugierung wurde eine Abtrennung von Fremdstoffen und eine Klärung der Lösung erzielt; 4. schließlich ließ man auf Objektgläsern unter mit Kanadabalsam befestigtem Deckglas krystallisieren. Verschiedene Hämoglobine wurden untersucht und die verschiedenen polymorphen Formen mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  usw. bezeichnet.

Die krystallographischen und optischen Eigenschaften wurden mit einem petrographischen Mikroskop bestimmt. Der optische Charakter des Materials

wurde mit einem Mikrospektrometer von Zeiß bestimmt.

Folgende Abkürzungen werden in dem Auszuge verwendet werden:

OH = Oxyhāmoglobin

MOH = Metoxyhāmoglobir

 $\alpha$ - $OH = \alpha$ - » H = Hämoglobin

 $\beta$ - $OH = \beta$ - »  $\alpha$ -CO- $H = \alpha$ -Kohlenoxydhämoglobin

 $\gamma$ - $OH = \gamma$ -  $\beta$ -CO- $H = \beta$ -  $\gamma$ -

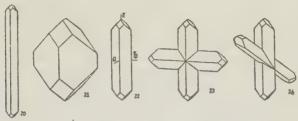
RH =Reduziertes Hämoglobin Db. =Doppelbrechung MH =Methämoglobin

**Pisces:** Raia laevis (Barndoor Glattrochen) OH: rnompisch, a:b:c=0,6008:4:0,4024,  $\{110\}$ ,  $\{004\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{401\}$ .  $(110):(1\bar{1}0)=62^\circ$ ;  $(110):(001)=90^\circ$ ;  $(110):(111)=38^\circ$ ;  $(401):(001)=69^\circ$  (ber.  $69^\circ$  33'). Dünntafelig nach (004). Zwillinge nach (444) und (404), welche beide Formen nur an Zwillingen beobachtet wurden. Auch in büschel- oder fächerförmigen Gruppen.  $a = \mathfrak{b}, b = \mathfrak{a}, c = \mathfrak{c},$  negativ. Acipenser sturio (Stör) OH: rhombisch,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{011\}$ .  $\{011\}$ :  $\{0\overline{1}1\} = 70^{\circ}$  (?). Lang leistenförmig. a (|| der Längserstreckung) blaßgelblich,  $\mathfrak{b}$  und  $\mathfrak{c}$  rötlichbraun. Db. mäßig stark. Alosa sapidissina (Alse) 4. OH: monoklin, 4.804:4:c,  $\beta=68^{\circ}$ .  $\{440\}$ , {001}. Basiskanten (110) – (001):  $(1\overline{1}0)$  – (001) = 58°, (110) –  $(1\overline{1}0)$ : (001) = 68°. Winkelwerte schwanken etwas. Tafelig nach (001). Zwillinge mit (001) als Verwachsungsfläche, auch Pyramide (?). a blaß gelblichrot, b und c tiefrot.  $a:a=6^{\circ}$ , b=b,  $c:c=16^{\circ}$ . 2 E groß, positiv. 2. MOH: monoklin, 4.786:4:c,  $\beta = 70^{\circ}$ .  $\{410\}$ ,  $\{004\}$ . Basiskanten  $(410) - (004): (4\bar{4}0) - (004)$ =  $58^{\circ}30'$  (an größeren verzwillingten Krystallen etwa  $60^{\circ}40'$ , wo dann a = 1,709).  $(110)-(1\overline{1}0):(001)=70^{\circ}$ . Tafelig nach (001). Vollkommene Spaltbarkeit nach (110). Zwillinge ähnlich wie bei OH. a == blaßgelb bis farblos, b rötlichbraun, c tiefer rötlichbraun.  $a:a=10^{\circ}, b=b, c:c=10^{\circ}.$  2  $E=100^{\circ}$ und mehr, positiv. 3. RH: monoklin, 4.786:4:c,  $\beta = 70^{\circ}$  (einige Krystalle 1,732:1:c). {110}, {001}.  $(110)-(001):(1\overline{10})-(001)=58^{\circ}30'$  bis 60°. Tafelig nach (001). Zwillinge gewöhnlich wie OH, einen 6-strahligen Stern darstellend. a fast farblos, b rosa, c tiefrot.  $a:a=14^{\circ}, b=b, c:c=6^{\circ};$ 2E groß, positiv. 4. MH: hexagonal, {1070}, {0001}. Tafelig nach (0001). Die Täfelchen wachsen zunächst einzeln, später entwickeln sie sich auf Krystallen von OH und RH, wenn diese durch Verzwillingung und Aneinanderlagerung Winkel von 60° hervorgebracht haben. ε tief bräunlichrot, ω blasser. Einaxig, positiv. Wahrscheinlich mimetische Zwillinge und nur pseudohexagonal. Cyprinus carpio (Karpfen) 4. MH: rhombisch, 0,949:1:1,03. (110), (001), an Zwillingen auch  $\{301\}$ ,  $\{201\}$ ,  $\{302\}$ .  $(110):(1\overline{1}0) = 93^{\circ}$ ,  $(110):(001) = 90^{\circ}$ ,  $(302): (\overline{3}02) = 68^{\circ} 30', (201): (\overline{2}01) = 55^{\circ} 15', (301): (\overline{3}01) = 37^{\circ} 30'.$  Krystalltrachten: 1) Tafelig, fast quadratische Blättchen, {001}, {110}; 2) langprismatisch, {001}, {110}, auch Domen. Zwillinge gewöhnlich an prismatischen Krystallen, selten an tafeligen [Zwillingsebene (302)]. Pleochroismus deutlich in bräunlichroten Tönen. a = b, b = a, c = c. 2. RH: rhombisch, 0,949:1:1,098. {110}.  $\{001\}, \{401\}. (110): (1\overline{1}0) = 93^{\circ}, (110): (001) = 90^{\circ}, (401): (\overline{4}01) = 27^{\circ}.$ Krystalltrachten: 1) prismatisch, {110}, {001}; {110}, {401}, {001}; 2) tafelig {110}, {001}. Die prismatischen Krystalle bilden sich zuerst. a rosa, b rosenrot, c tiefrot. a = b, b = a, c = c.

Batrachia: Necturus maculatus (Furchenmolch) OH: rhombisch, 0.6494:4:4:1.  $\{110\}, \{101\}, \{011\} \text{ und } (111) \text{ als Zwillingsebene. } (110): (110) = 66^{\circ}, (011): (011) = 90^{\circ}, (101): (101) = 66^{\circ}, (111): (111) = 58^{\circ}$  (berechnet  $57^{\circ}$  08'). Lang- und kurzprismatisch, Durchkreuzungszwillinge häufig, als

Zwillingsebenen treten auf: (011), (111), (032)?, (043)? Spaltbarkeit nicht beobachtet. Sehr schwacher Pleochroismus, a blaß bräunlichrot, b und c fast gleich aber dunkler als a. a = a, b = b, c = c. 2 E etwa 35°, negativ.

Fig. 4.



OH-Krystalle von Necturus maculatus (Furchenmolch): rhombisch {410}, {404}, {044}, Zwillingsebene {414}.

Aves: Struthio camelus (Afrikanischer Strauß) MH: rhombisch, 0.5658:4:c. {140}, {001} (110): (110) = 59°, (110): (001) = 90°. Dünne rhombenformige Täfelchen, keine Zwillinge. a farblos, b gelblichrot, c tiefrot. a = b, b = a, c = c. Cassuarius galeatus (Kasuar) OH: monoklin,  $\beta =$  $64^{\circ}30'$ .  $\{010\}, \{100\}, \{011\}.$   $\{010\}: (100) = 90^{\circ}, (100): \text{Kante von } (011) = 90^{\circ}$ 64° 30'. Prismatisch. a blaßgelblich, b und c tiefrot. a:a:4,5°, b=b,  $c: c = 11^{\circ}$ . Negativ. Anser anser (Gans) OH: quadratisch oder pseudoquadratisch. {110}, {001}. Alle \( \square\) 90°. Dicktafelig, selten dünne Täfelchen zu Gruppen zusammengewachsen [verzwillingt nach (101)?], einaxig, positiv, kaum merklicher Pleochroismus. Olor buccinator (Trompeterschwan) OH: quadratisch oder pseudoquadratisch. {110}, {001}. Winkel 90°. Dünn- oder dicktafelig, einaxig, negativ. Olor columbianus (Singschwan) OH: rhombisch, 0,9657:4:c, durch Verzwillingung auch pseudoquadratisch. {110}, {001}. (110): (110) = 88°, (110): (001) = 90°. Tafelig. Polysynthetische Zwillinge mit (001) als Verwachsungsebene. a gelblichrot, b und c OH-rot. Absorption c > b > a. a=a, b=c, c=b. Negativ. Gallus domestica (Huhn) OH: rhombisch,  $0.949:1:c.\{110\},\{001\}.(110):(1\overline{1}0)=87^{\circ},(110):(001)=90^{\circ}.$  Tafelig, Aggregate von quadratischen Tafeln bildend. Schwacher Pleochroismus.  $a = \mathfrak{b}$ ,  $b = \mathfrak{a}, c = \mathfrak{c}$ . Absorption  $\mathfrak{c} > \mathfrak{b} > \mathfrak{a}$ . Negativ. Colinus virginianus (Wachtel) OH: rhombisch,  $0.9657:1:c.\{110\},\{001\}.(110):(110) = 88^{\circ},(110):(001)$ = 90°. Dünne oder dicke quadratische Tafeln. Axenebene wahrscheinlich († 00). c und b tiefrot, a blasser rot. Negativ. Absorption c nahezu = b > a. Numida meleagris (Guinea-Huhn) OH: rhombisch, 0,554:4:c. {440}, {004} und als Zwillingsebene  $\{111\}$ .  $(110): (1\bar{1}0) = 58^{\circ}$ ,  $(110): (001) = 90^{\circ}$ . Dünnbis dicktafelig. Zwillinge nach (111), (h0l)? a sehr blaß gelbrot, b mäßig tief scharlachrot, c sehr tiefrot. a = b, b = c, c = c. Positiv. Columbia

livia var. (Brieftaube) 4.  $\alpha$ -OH: rhombisch 0,9856:4:c, pseudoquadratische Zwillinge.  $\{410\}, \{004\}. (410): (410) = 90^{\circ} 50', \{110\}: (001) = 90^{\circ}.$  Tafelig. Polysynthetische Zwillinge, Verwachsungsebene (004). a blaß gelblichrot, b tiefer gelblichrot, c tiefrot. a = b, b = a, c = c. Positiv. 2. MOH: rhombisch 0,4615:1:c. {110}, {001}. (110):(110) = 49°33′, (110):(001) = 90°. Tafelig in ziemlich spitzen rhombenförmigen Tafeln. a farblos oder fast farblos, b tief braunlichrot, c sehr tief braunlich purpurfarben. Absorption | b und c ist sehr stark. Db. stark. a = b, b = a, c = c. Negativ. 3. RH: rhombisch (?). In feinen nadelförmigen Krystallen. Db. stark. Die Längserstreckung ist Richtung größter Elastizität. a blaßrot, ⊥ zur Längserstreckung tief purpurrot. 4. β-OH: tetragonal, sphenoidisch, a:c = 1:1,175, nach Schwantke (diese Zeitschr. 36, 630). In den Präparaten, die die  $\alpha$ -OH-Krystalle enthielten, wurden nach einigen Tagen MOH-Krystalle gebildet, die α-OH-Krystalle wurden paramorph umgewandelt nach MH-Krystallen. Die Lösung hatte sich inzwischen in RH umgewandelt und schließlich krystallisierten Nädelchen von RH aus. Während der Zeit, in der sich die RH-Krystalle bildeten, gingen die MOH durch Paramorphose in reines MH über. Sowohl OH als auch MOH wurden beide in reines MH umgewandelt infolge der Zunahme von RH. Diese Umwandlungen sind sehr schön an sechs Mikrophotographien auf Tafel 13 zu erkennen. Corvus americanus (Krähe) 4. OH: monoklin, 4:b:4,044,  $\beta = 50^{\circ}$ . {100}, {010}, {001}, {101}. {100}: (100): (100) = 50^{\circ}, (100): (100) = 90^{\circ}, (100): (710):  $(001) = 63^{\circ}$ . Dünn- bis dicktafelig nach (010), Zwillinge. a blaßgelb, b und c tief rot.  $a:b=62^{\circ}$ , b=c,  $c:a=22^{\circ}$ . Negativ. 2. RH: monoklin,  $a: c = 1:1,044, \ \beta = 50^{\circ}30'. \ \{100\}, \ \{010\}, \ \{001\}, \ \{101\}. \ \ (100): (001) = 1.00$  $50^{\circ}30'$ , (100):  $(010) = 90^{\circ}$ , (001):  $(010) = 90^{\circ}$ , (100):  $(001) = 63^{\circ}$ . Habitus ähnlich wie OH.

Marsupialia: Didelphis virginia (Beutelratte) 4. α-OH: monoklin, 4,7856: 4: 2,6685,  $\beta = 48^{\circ}$  (angenähert). {410}, {001}, {100}, {141}, {701}. (110)-(001): (170)-(001) = 58° 30′, (001): (010) = 90°, (001): (100) = 48°, (101): (001) = 90° (angenähert). Tafelig nach (001). Zwillinge, Zwillingsaxe | der Prisma-Basiskante, Verwachsungsebene (001), letztere auch 1 (001), außerdem (101) als Zwillings- und Verwachsungsebene. a blaß gelblichrot, b tiefrot, c sehr tiefrot.  $a:a=17^{\circ}$ , b=b,  $c:c=25^{\circ}$ . Positiv. 2.  $\beta$ -OH: Hexagonal oder pseudohexagonal  $\{10\overline{1}0\}$ ,  $\{0004\}$ . Dünn- bis dicktafelig. Positiv. 3. RH: Monoklin, a:b=1,963:1,  $\beta=66^{\circ}$ . {110}, {001}. Prismenkanten auf der, Basis (440):  $(4\bar{1}0) = 54^{\circ}$ ,  $(4\bar{1}0) - (4\bar{1}0)$ :  $(004) = 66^{\circ}$ . Rhombenförmige Tafeln, mit schiefen Seiten, Zwillings- und Verwachsungsebene 1 (001). a sehr blaßviolett, fast farblos, b tief rötlich, c tief weinrot bis purpurrot.  $a:a=13^{\circ}, b=b, c:c=11^{\circ}$ . Positiv. 4.  $\alpha$ -CO-H: Monoklin, a:b=4,804: 1,  $\beta = 41^{\circ}$ . {110}, {001}, {010}, {101}. (110):  $(1\overline{10}) = 58^{\circ}$ . (110)  $-(1\overline{10}): (001) = 41^{\circ}$ , (001):  $(010) = 90^{\circ}$ . Dünntafelig, rhombenförmig, Zwillinge. a blaßrosa, fast farblos, b tiefrot, c sehr tief blutrot.  $a:a=43^{\circ}$ , b = b,  $c : c = 36^{\circ}$ . Positiv. 5.  $\beta$ -CO-H: Hexagonal (1070), (0001). Tafelig. positiv. Sarcophilus ursinus (Tasmanischer Reißwolf) OH: monoklin. a:b = 1,804: 1,  $\beta = 69^{\circ}$ . {110}, {001}, {010}. (111) als Zwillingsebene.  $(110): (1\overline{1}0) = 58^{\circ}, (110) - (1\overline{1}0): (001) = 69^{\circ}.$  Krystalltrachten: 1) prismatisch  $\{110\}, \{010\}, \{001\}; 2$ ) tafelig  $\{110\}, \{001\}.$  Zwillinge nach (110),(111). a blaß gelblich, fast farblos, b rot, c tiefrot.  $a:a=11^{\circ}$ , b=b,  $c:c=10^{\circ}$ .  $2E > 80^{\circ}$ , positiv. Dasyurus maculatus (Gefleckter Beutelmarder) RH: monoklin, a:b=1,8227:1,  $\beta=63^{\circ}$  (angenähert). {410}.

85

 $\{001\}, \{100\}, \{101\}. (110): (1\overline{1}0) = 57^{\circ}30', (110) - (1\overline{1}0): (001) = 63^{\circ}.$ Habitus zuerst langprismatisch (110), (001), später dünntafelig (001), (110), {100}, {101}. a farblos, b rosenrot, c purpurrot.  $a:a=28^{\circ}, b=b, c:c$ = 10, negativ. Dasyurus viverrinus (Australische Katze) OH: monoklin (?),  $a:b=1,7856:1, \beta=69^{\circ}. \{110\}, \{001\}, \{010\}. (110):(1\overline{10})=58^{\circ}30'.$ Lang- und kurzprismatisch. Zwillinge nach dem Prisma häufig. a blaß gelblichrot, b tiefer rot, c tiefrot.  $a:a=9^\circ$ , b=b,  $c:c=12^\circ$ . Habitus der Krystalle ist triklin. Thylacynus cynocephalus (Tasmanischer Beutelwolf) 1. α-OH: monoklin,  $\beta = 77^{\circ}$ .  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ . Dünntafelig nach (010). Monokline Ätzfiguren, Zwillinge. Db. sehr schwach, Pleochroismus praktisch = 0. a:b= 50°, b = a, c:c = 37°. Wahrscheinlich negativ. 2.  $\beta$ -OH; isometrisch, {440}, {400}. Vorherrschend {440}. Trichosurus vulpecula (Fuchs-Kusu) OH: monoklin, 0,9163:1:c,  $\beta = 55^{\circ}$ . {110}, {230}, {001}. (110):(110) = 95°, (230):  $(2\overline{3}0) = 75°$ , (110)  $-(\overline{1}10)$ : (001) = 90°, (110)  $-(\overline{1}\overline{1}0)$ : (001) = 55°. Kurzprismatisch, (110), (001); (230), (001); tis tafelig. Stark pleochroitisch, Absorption c > b > a. a:b=9°, b=a, c:c=26°, negativ. Aepyprymnus rufescens (Känguruhratte) OH: monoklin, 1,4825:1:1,338,  $\beta = 67^{\circ}$ . {110}, {010}, {001}, und als Zwillingsebenen (701), (100). (110): (710)  $= 112^{\circ}, (001): (010) = 90^{\circ}, (100): (001) = 67^{\circ}, (100): (\overline{101}) = 51^{\circ}.$  Prismatisch {110}, {001}; {110}, {001}, {010}. Zwillinge: 1. Durchkreuzungszwilling nach (110), 2. nach (100), 3. nach (010), 4. nach (101). a blaß gelblichrot, b ziemlich tiefrot, c sehr tief rot.  $a:a=11^{\circ}$ , b=b,  $c:c=12^{\circ}$ , negativ. Macropus giganteus (?) (Känguruh) OH: monoklin, a:c=4:0,497,  $\beta = 87^{\circ}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{\overline{1}01\}$ , (100):  $(001) = 87^{\circ}$ , (001):  $(010) = 90^{\circ}$ ,  $(100): (\overline{1}01) = 66^{\circ}, (100): (\overline{1}01) = 65^{\circ}45'.$  Leistenförmige Krystalle  $\{100\},$ {010}, {001}. Zwillinge nach (100) und (101). a blaßrosa, b rosa, c tief rosa.  $a:b=3^{\circ}, b=a, c=c,$  positiv. Petrogale sp. (Felsenkänguruh) OH: monoklin,  $\beta = 84^{\circ}$  (angenähert).  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ . Leistenförmig  $\{100\}, \{010\}, \{001\}; \{110\}, \{001\}.$  Zwillinge nach (100) und (hkl). a blaß gelblichrot, b rot, c tief cochenillerot.  $a:b=6^{\circ}$ , b=a, c=c, positiv.

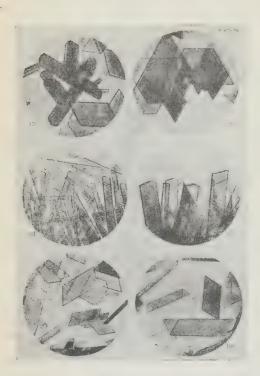
Edentata: Myrmecophaga (?) (Ameisenbär) OH: rhombisch a: c = 4:0,4348.  $\{010\}, \{100\}, \{101\}, \{001\}$ .  $(100): (101) = 66^{\circ} 30'$ ,  $(101): (\overline{101}) = 47^{\circ}$ ,  $(100): (001) = 90^{\circ}$ . Lang leistenförmig. Spaltbarkeit nach (001). a blaßgelb, b tief blaßrot, c tief rosa oder rosarot. Absorption: c > b > a. Positiv, a = a, b = b, c = c.

Sirenia: Manatus americanus (Lamantin) OH: rhombisch, a:b=0.949:1. {110}, {100}, {001}. (110):(110) = 95°. Tafelig nach (001). a=b, b=c, c=a.

Ungulates: Equus caballus (Pferd) 4.  $\alpha$ -OH: rhomb., 0,7467: 4:0,4097. {110}, {101}. (110): (110) = 73°30', (101): (101) = 57°30'. Prismatisch, Zwillinge nach (111). a blaß gelblichrot bis fleischfarben, b rosenrot, c tief blutrot.  $\alpha = c$ , b = b, c = a. 2E = 45° (angenähert), negativ. 2.  $\beta$ -OH: monoklin, a:b=1,600:1,  $\beta=72°$  an nichtverzwillingten Krystallen; 1,6976:1,  $\beta=72°$  bei Zwillingen. {110}, {001}, {100}. (110): (110) = 64°-61° (bei Zwillingen). Tafelig nach (001), gewöhnlich verzwillingt [(001) Verwachsungsebene]. a blaß gelblichrot, b ziemlich leuchtendrot, c tief blutrot. a:a=13°, b=b, c:c=5°, 2E>50°, positiv. 3.  $\alpha$ -CO-H: rhombisch, 0,7332: 1:0,4106. {110}, {101}. (110): (110) = 72°30', (101): (1101) = 58°30'. Lang- oder kurzprismatisch. Verzwillingt nach (111). a blaßrosa, b und c rosenrot.  $\alpha=c$ , b=b, c=a, negativ. 4.  $\beta$ -CO-H: monoklin,

a:b=1,664:1,  $\beta=68^{\circ}$ . {110}, { $\overline{1}$ 01}, {001}. (110):( $\overline{1}$ 0) = 62°, (110) - ( $\overline{1}$ 10):(001) = 68°. Dünntafelig nach {001}; {110}, {001}; (001), (110), (101). Zwillinge meist nach Fläche L (001). a blaß rosa, b tief rosa, c sehr tief rosarot.  $a:a=15^{\circ}$ , b=b,  $c:c=7^{\circ}$ , positiv.

Fig. 2.



Equus caballus (Pferd):

151. α-OH (in der Mitte) Zwillinge nach der Pyramide. β-OH (rechts) Pferdetypuszwillinge.

152. β-OH Pferdetypuszwillinge.

153. α-CO-H Langprismatische Krystalle.
154. α-CO-H Dicke und haarförmige Krystalle.
155. β-CO-H Pferdetypuszwillinge.
156. β-CO-H In die Länge gestreckte Pferdetypuszwillinge.

Maulesel, Equus asinus (männlich) × Equus caballus (weiblich) 1.  $\alpha$ -OH: rhombisch, 0,7813:1:0,4198. {110}, {101}.  $(110):(1\overline{1}0) = 76^{\circ}, (101):(10\overline{1})$ = 56° 30'. Lang- oder kurzprismatisch. a blaß rötlich. b mäßig tiefrot, c tiefrot. Db. nicht sehr stark. a = c, b = b,c = a, negativ. 2.  $\beta$ -OH: monoklin, a:b=1,7147:1,  $\beta=72^{\circ}$ .  $\{110\}, \{210\}(?), \{100\}, \{001\}.$  $(110):(1\overline{1}0) = 60^{\circ}30',$  $(110) - (1\overline{1}0) : (001) = 72^{\circ}.$ Tafelig nach (001); {001}, {110}; (001), (110), (100), (210). Normal verzwillingt, außerdem nach (hkl). a blaß gelblichrot, b hell cochenillerot, c tief blutrot.  $a: a = 12^{\circ} - 13^{\circ}, b = b, c:c$  $=5^{\circ}-6^{\circ}$ ,  $2E > 85^{\circ}$ , positiv. Hippopotamus amphibius (Flußpferd) OH: monoklin, a:b  $= 1,600:1, \beta = 66^{\circ}$  (angenähert). {110}, {001}, {701}.  $(110): (1\overline{1}0) = 64^{\circ}$ . Kurzprismatisch, tafelig nach (001). Zwillinge. a fast farblos bis blaß gelblichrot, b mäßig tiefrot, c sehr tiefrot.  $a: a = 20^{\circ}, b = b,$  $c: c = 44^{\circ}$ , positiv. Dicotyles labiatus (Nabelschwein) OH: tetragonal, a:c = 1:0.7133. {111}, {100}. Polarkanten von  $\{111\} = 109^{\circ}$ . Dodekaëdrisch. Tief blutrot, Pleochr. schwach.

blasser  $| c = \varepsilon$ , negativ. Dicotyles tajacu (Kragennabelschwein) OH: tetragonal, c = 1,303. {111}, {100}, {001}. Polkanten von {111} = 73°, (111): (111) = 55° oktaëdrisch, (100) und (001) beide schmal, Zwillinge nach {111}, Durchkreuzungszwillinge. Pleochroismus und Db. sehr schwach. Sus scrofa (Hausschwein) 4. OH: rhombisch, 0,6246: 1:0,6008. [110], [011].  $(110): (1\bar{1}0) = 64^{\circ}, (011): (0\bar{1}1) = 62^{\circ}.$  Kurzprismatisch. a sehr blaß gelblichrot,  $\mathfrak{b} = \mathfrak{c}$  tief scharlachrot.  $a = \mathfrak{a}, b = \mathfrak{c}, c = \mathfrak{b};$  Absorption  $\mathfrak{c} > \mathfrak{b} > \mathfrak{a},$ negativ. 2. RH: Lange Prismen mit paralleler Auslöschung aber mit monoklinem Habitus. Tragulus meminna (Moschustier) 1. OH: monoklin, 1,804:1:c,  $\beta = 63^{\circ}$ . {110}, {001}. (110): (110) = 59° (auf der Basis gemessen). Tafelig

nach (001). Gewöhnlich verzwillingt, Prismabasiskante als Zwillingskante und senkrecht hierzu (in der Basis liegend) die Zwillingsaxe. Verwachsungsebene = (001). a blaß gelblich mit einem rötlichen Ton, b blutrot, c tiefer blutrot.  $a:a=15^{\circ}$ ,  $c:c=12^{\circ}$ , positiv, 2E groß. Durch Paramorphose gehen die Krystalle in MOH über, wobei alle optischen Eigenschaften gewahrt bleiben, ausgenommen den Pleochroismus, der nur noch matte bräunlichrote Färbungen aufweist. 2. RH: rhombisch, 0.5205:1:c. {110}, {001}. (110): (110) = 55°. Tafelig nach (001). a farblos bis blaßrosa, b tief rosa, c tief rubinrot.  $\alpha = b$ , b = a, c = c, negativ. Cervus canadensis (Elch oder Wapiti) OH: tetragonal, c = 0.7133. {111}, {100}. (101):  $(\overline{1}01) = 109^{\circ}$ . Pyramidal, {111};  $\{111\}, \{100\}.$  Zwillinge nach  $\{111\}.$  Pleochroismus schwach. Absorption  $\omega > \varepsilon$ . Db: nicht sehr stark, negativ. Cariacus rufus (Rotwild) RH: monoklin, β etwa 90°. {001}, {010}, {100}. Leistenförmige Krystalle. a blaß rosa fast farblos, b purpurrot tiefer als a, c tief purpurrot. Absorption c > b > a.  $a: a = 30^{\circ}, b = b, c: c = 30^{\circ}, positiv.$  Mazama americana savannarum (Venezuela-Hirsch) RH: monoklin,  $\beta$  fast 90°. {001}, {100}, {010}. Breite oder schmale Leisten, nach der Basis abgeplattet. Farbe purpurrot. a blaß rosa, b stark rosa, c tief rosarot.  $a:a=30^{\circ}, b=b, c:c=30^{\circ}$ . Cervus dama (Damhirsch) 1. OH: tetragonal, c = 1,200. {111}, {001} (selten). (111): (111)  $=61^{\circ}$ ,  $(111)-(1\overline{1}1):(1\overline{1}1)-(\overline{1}\overline{1}1)=79^{\circ}$  (ber.  $79^{\circ}36'$ ). Pyramidal, Skelettartige Krystalle, Pleochroismus schwach, Db. stark,  $c = \varepsilon$ , negativ. Zeigt optische Anomalien. 2. RH: rhombisch(?), a farbles, b = c purpurret. Cervulus muntjack (Muntdschak) 1. OH: monoklin, 1,303:1:c,  $\beta = 52^{\circ}$ . {110},  $\{001\}.$   $\{110\}-(001):(1\overline{10})-(001)=75^{\circ}$ . Kurzprismatisch, a fast farblos etwas gelblich, b stark rot, c tiefrot.  $a:a=8^{\circ}, b=b, c:c=30^{\circ},$  positiv. 2. RH: monoklin,  $\beta$  fast 90°, {001}, {010}, {100}. Leistenförmig nach (001) abgeplattet und || der a-Axe in die Länge gestreckt. a sehr blaß bläulich lila, b purpur, blaß aber stärker als a, c tief rötlichpurpur.  $a:a=18^{\circ}, b=b,$ c: c = 18°. Antilope cervicapra (Indische Antilope) OH: monoklin,  $4.887:4:c, \beta = 74^{\circ}45'. \{440\}, \{004\}. (410):(4\overline{10}) = 58^{\circ}20'.$  Prismatisch, nach der c-Axe gestreckt. Spaltbarkeit nach (410)? Zwillinge nach (410) selten. a blaßrosa, b rot, c tiefrot.  $a:a=18^{\circ}15'$ , b=b,  $c:c=0^{\circ}$ , positiv. Gervicapra redunca (Redunca Antilope) OH: rhombisch, 0,839:4:0,5877.  $\{110\}, \{010\}, \{100\}?, \{101\}, \{032\}, \{111\}. (110) : (110) = 80^{\circ}, (101) : (101)$ =  $69^{\circ}$ , (032):  $(0\overline{3}2) = 43^{\circ}$ , (011):  $(0\overline{1}1) = 54^{\circ}$ . Langerismatisch  $\{110\}$ , {010}, {101}; kurzprismatisch {110}, {010}, {032}; {110}, {010}, {111}. a blaß gelblichrot, b blaßrot etwas rosa, c tief blutrot. Absorption c > b > a. a=c, b=a, c=b, negativ. Gazella dorcas (Dorcas Gazelle) OH: rhomb. 0,3639:1:0,4452. {010}, {001}, {110}, {011}, {101}, {100}. (110):(110) = 40°, (011): (011) = 48°. Tafelig nach (010), in die Länge gestreckt | der c-Axe. a blaß gelblichrot, b tief blutrot, c tiefrot, tiefer als b. a = a, b = c,  $c=\mathfrak{b}$ .  $2E=40^{\circ}$ , negativ. Cephalophus grimmi (Ducker) 1.  $\alpha$ -OH: tetragonal, c = 0.8687. {111}, {100}. (111):  $(\overline{111}) = 77^{\circ}$ . Pyramidal. Pleochroismus und Db. schwach, negativ. 2. \( \beta - OH: \) Dünne hexagonale Tafeln, {1010}, {0001}. Ovis aries (Schaf) 1. OH: monoklin, 1,140:1:0,970.  $\beta = 54^{\circ}$ . {110}, {701}, {001}, {010}, {100}. (110)-(001): (170)-(001) = 82° 30', (101): (100) = 72°. Zuerst äußerst feine Nädelchen, dann tafelige Krystalle (110), (001). Nach einem Tag langprismatische Krystalle (100), {010}, {001}. Funflinge. a fast farblos, b mäßig stark rot, c sehr tief blutrot.  $a: a = 6^{\circ}$ , b = b,  $c: c = 30^{\circ}$ , negativ. 2. RH: rhombisch,

88 Auszüb...

0.7813:4:c. {110}, {001}. (110):(110) = 76°. Tafelig nach (001). a fast farblos, b tiefrot, c tief purpurrot. a = c, b = a, c = b, negativ. Ovis nahura (Burrel oder Bharal) 4. OH: monoklin, 4,232:4:c,  $\beta = 54^{\circ}45'$ . {110}, {001}, {100}, {010}, {101}. a blaß gelblichrot, fast farblos, b rot, c tief cochenillerot.  $a: c = 5^{\circ} 45'$ , b = b,  $c: a = 30^{\circ}$ .  $2E = 50^{\circ} - 60^{\circ}$ , positiv. 2. RH: rhombisch, 0,885:1:c. {110}, {001}. (110): (110) = 83°. Dünntafelig nach (001).  $\alpha$  fast farblos, b purpurrot, c sehr tief purpurrot.  $\alpha = c$ , b = a, c = b.  $2E = 50^{\circ}$ , negativ. Bos taurus (Ochse) OH: rhombisch, 0,7467:1:0,619. {110}, {120}, {011}, {054}, {302}, {221}. (110):(110)  $=73^{\circ}30'$ ,  $(120):(1\overline{2}0)=112^{\circ}30'$ ,  $(011):(0\overline{1}1)=63^{\circ}30'$ ,  $(054):(0\overline{5}4)$ =  $54^{\circ}$ , (302):  $(\overline{3}02)$  =  $75^{\circ}$ , (224) -  $(2\overline{2}1)$ :  $(2\overline{2}1)$  -  $(\overline{2}21)$  =  $99^{\circ}$ . Prismatisch.  $\{140\}$ ,  $\{054\}$ ;  $\{120\}$ ,  $\{140\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{054\}$ ;  $\{140\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{054\}$ ,  $\{302\}$ ,  $\{110\}$ , {221}, {054}, {302}. Zwillinge nach {221}. a farblos bis blaßrot, b blaßrot bis rot, c tiefblutrot. a = b, b = c, c = a.  $2E = 75^{\circ}$ , negativ. Bos bison (Buffel) OH: rhombisch, a:1:0,5095.  $\{100\}, \{010\}, \{011\}$ .  $(011):(011) = 126^\circ$ . Sehr lang leistenförmig. a fast farblos, c tiefrot. a = b, b = a, c = c, negativ.

**Bodentia:** Sciurus vulgaris (Europäisches rotes Eichhörnchen) 1.  $\alpha$ -OH (aus frischem Blut): hexagonal oder pseudohexagonal. {1010}, {0001}. Tafelig. Zwillinge, Berührungs- und Durchkreuzungszwillinge nach der Pyramide. Winkel an verzwillingten Platten = 54°. Pleochr. und Db. schwach. Positiv. 2. \(\beta \cdot OH\) (aus verfaultem Blut): rhombisch, 0.577:1:c. {110},  $\{0.01\}$ . (110):  $(1\overline{1}0) = 60^{\circ}$ , (110): (001) = 90°. Sehr dünne Täfelchen (001). Gewöhnlich verzwillingt. a tiefrot,  $\mathfrak{b}=\mathfrak{c}$  etwas tiefer rot. Negativ. Schwache Db.  $\alpha$ -OH können mimetische Zwillinge von β-OH sein. Sciurus rufiventer neglectus (Fuchseichhörnchen) OH: hexagonal. {1010}, {0001}. Dünntafelig nach (001). Verzwillingt nach der Pyramide. Db. sehr schwach. Positiv. Sciurus carolinensis (Graues Eichhörnchen) OH: rhombisch, pseudohexagonal, 0,577:4:c.  $\{110\}, \{010\}, \{001\}. (110): (1\overline{1}0) = 60^{\circ}. (110): (010) = 60^{\circ}.$  Sechsseitige Tafeln, die oft eisenrosenähnliche Krystallgruppen bilden. Db. sehr schwach. a = b, b = c, c = a. 2 E fast  $0^{\circ}$ . Axenebene = (010). Negativ. Sciur pterus volans (Flugeichhörnchen) OH: hexagonal, {1010}, {0001}. Sehr dunne Tafeln (0004). Verzwillingt. Negativ. Tamias striatus (Bodeneichhörnchen) OH: rhombisch (?), 0,9246:1:0,589. {110}, {101}, {011}.  $(101): (\overline{1}01) = 65^{\circ}, (011): (0\overline{1}1) = 61^{\circ}, (110): (1\overline{1}0) = 85^{\circ}30' \text{ (berechnet)}.$ Prismatisch. Starker Pleochr. a blaß gelblichrot, b blaß rosa, c tiefrot. a = a, b = b, c = c. Positiv (?). Cynomys Iudovicianus (Prairiehund) OH: rhombisch. Prismen. Winkel wurden keine ausgemessen. Langprismatisch, haarförmig. Pleochr. Marmota monax (Murmeltier) 4. α-OH: hexagonal oder pseudohexagonal. {1010}, {0001}. Dünntafelig. Zwillinge nach der Pyramide. Starker Pleochroismus: w tiefrot, & blaß rötlich bis farblos. Einaxig, negativ. 2. β-OH: rhombisch oder monoklin. Augenscheinlich {010}, {100} und ein Doma (Winkel = 58°). Haarförmige, elastische, leistenförmige Krystalle, Längserstreckung = c. Pleochroismus dunner Krystalle: b blaß gelblichrot bis farblos, c blaßrot bis blaßrosa. Pleochroismus dickerer Krystalle: a blaßrosa, c tiefrot. Positiv. Wenn die flache Seite der Krystalleisten =  $\{100\}$  ist, so ist: a = a, b = b, c = c. Axenebene = (040). 3.  $\gamma$ -OH: monoklin, 4,804:1:c,  $\beta = 90^{\circ}$ (angenähert?). {110}, {001}. (110): (110) = 58°. Dünntafelig (001). Zwillinge des Pferdetypus sind häufig. Db. stark, kein Pleochr.,  $a:c=11^{\circ}$ , b=b. c: a = 10° (angenähert), negativ. Möglicherweise sind die hexagonalen Krystalle von α-OH mimetische Zwillinge von γ-OH. 4. RH und MOH; Die

hexagonalen Tafeln wandeln sich in RH und MOH um, ohne die Krystallform und den optischen Charakter zu beeinflussen. Die Umwandlung scheint nach folgendem Schema zu gehen:  $\alpha$ -OH $\rightarrow$ RH $\rightarrow$ MOH. RH besitzt starken Pleochroismus: ε fast farblos, gewöhnlich blaßlila, ω tief blaßrosa. MOH ist ebenfalls stark pleochroitisch: ε farblos oder blaßgelb, ω tiefrötlichbraun. Castor canadensis (Biber) OH: monoklin, 4.732:4:c,  $\beta = 78^{\circ}$ (angenähert).  $\{110\}, \{001\}, \{100\}. (110): (110) = 60^{\circ}, (100): (001) = 78^{\circ}.$ Tafelig nach (004). Zuerst Nadeln, gewöhnlich verzwillingt, dann Platten, auch verzwillingt. a gelblich, b gelblichrot, c tief blutrot. Db. sehr schwach.  $2E < 8^{\circ}$ .  $a:a=8^{\circ}, b=b, c:c=4^{\circ}$ . Positiv. Fiber zibethicus (Moschusratte) OH: monoklin, 1,6318:1:c,  $\beta = 68^{\circ}$ . {110}, {001}. (110): (110) = 63°. Dünntafelig (001). Zuerst sind die Krystalle nadelig, dann leistenförmig, dann rhombenförmig. Pferdetypuszwillinge. Außerdem an leistenförmigen Krystallen Berührungsund Durchkreuzungszwillinge. a blaß rötlichorange, b blutrot, c tiefer blutrot.  $a: c = 15^{\circ}$ , b = b,  $c: a = 37^{\circ}$ , negativ. Mus norvegicus (var. albus Hatai) (Weiße Ratte oder Albino von Mus norvegicus) OH: rhombisch, 0,7829:1:0,7332.  $\{110\}, \{011\}. (110)-(011): (110)-(011) = 120^{\circ}.$  Dünntafelig (110) und in die Länge gestreckt nach der c-Axe. Zwillinge nach (110). Fünf Krystalltrachten: 1. prismatisch {110} symmetrisch entwickelt; 2. in die Länge gestreckte sechsseitige Platten (abgeplattet nach {110}); 3. zusammengesetzte hexagonale Zwillinge; 4. Zwillinge in Form von 6-strahligen Sternen; 5. hexagonale Platten, mimetische Zwillinge. a = b meist farblos, c rötlichorange bis tiefer rot. Positiv. Mus norvegicus (Norwegische oder braune Ratte) 1. α-OH: rhombisch, 0.7829:1:0.7332. {110}, {011}. (011):(011) = 72°30′. Formen und Trachten ähnlich wie var. albus. Wenn Prismen und Domen gleich sind und symmetrisch entwickelt sind, ähneln die Krystalle Oktaëdern und scheinen in das reguläre β-OH überzugehen. Ausgeprägter Pleochroismus in prismatischen Krystallen. a = b blaß gelblichrot bis blaßrot, c tiefrot. a = b,  $b = \alpha$ , c = c, positiv. 2.  $\beta$ -OH: regulär oder pseudoregulär. (111). (111): (111) = 71° (angenähert). Symmetrische und verdrehte Oktaëder. Isotrop. Mus rattus (Schwarze Ratte) OH: rhombisch, 0,7829:1:0,5864. Prisma und Doma 1). Tafelig nach Prisma. Zwillinge. a = b blaß gelblichrot bis tiefer rot, c viel tiefer rot. Db. stark. a = b, b = a, c = c, positiv. Mus alexandrinus (Alexandrinische Ratte) OH: rhombisch, 0,7829:1:05880. {410},  $\{011\}$ . Tafelig (110). Berührungs- und Durchkreuzungszwillinge.  $\mathfrak{a} = \mathfrak{b}$  blaß bis tiefer gelblichrot, c tiefrot. Db. stark. a = b, b = a, c = c. Positiv. Erethizon dorsatus (Kanadisches Stachelschwein) 1.  $\alpha$ -OH: monoklin,  $0.5543:1:c, \beta=56^{\circ}$ . {110}, {100}, {010}, {001}. (110)-(001):(110)-(001) = 58°. Tafelig (004). Zwillinge. An nicht verzwillingten Krystallen: a blaß gelblichrot, b ziemlich blaß scharlachrot, c tiefrot.  $a:b=20^{\circ}, b=a$  $c: c = 54^{\circ}$ , positiv. 2.  $\beta - OH$ : rhombisch, 0,8170:1:c. {110}, {001}.  $(110): (1\bar{1}0) = 78^{\circ} 30'$ . Dicktafelig (001). Zwii' je nach (0kl). a fast farblos bis gelblichrot, b tief scharlachrot bis blutr, c tief blutrot. a = b, b = a, c = c. Positiv,  $2E > 15^{\circ}$ . Cavia cutler Haustier (Guinea-Schwein). Die Wirkung gewisser unorganischer Salze auf d Form der Krystalle wurde an einer und derselben Blutprobe untersucht. 1. ei der gewöhnlichen Methode des Zusatzes von Ammoniumoxalat: In diesem F lle bildeten sich sehr rasch Krystalle, ein Häutchen von Krystallen erschien auf dem Tropfen des Präparates,

<sup>4)</sup> Im Original wurden die Ausdrücke Makrodom i (104) und Brachydoma (014) für eine Form gebraucht; es war nicht zu erkennen, zelche Form der Verf. meinte.

ehe das Deckglas darüber gedeckt wurde. Die Abtrennung des OH war so vollständig, daß die Lösung farblos wurde. Zwillinge bildeten sich nur spär-2. An Stelle des Ammonoxalates wurde Kaliumoxalat verwandt: Das Krystallhäutchen bildete sich nicht auf dem Tropfen, aber die Krystallisation schritt fort, bis die Lösung farblos war. Die Krystalle zeigten ein Bestreben Zwillinge und unregelmäßige Aggregate zu bilden, sonst waren sie wie der normale Typus. 3. An Stelle von Ammonoxalat wurde Natriumoxalat zugesetzt: Die Krystallisation ging langsamer vor sich als bei 4. und 2., aber die Krystalle waren größer und vollkommener ausgebildet. Prächtige Zwillinge. 4. Zusatz von NaCl anstatt Oxalat: NaCl verzögerte die Krystallisation bedeutend, aber die gebildeten Krystalle waren sehr groß. Die Krystalle zeigten kein großes Bestreben Zwillinge zu bilden. 5. Zusatz von CaCl<sub>2</sub> anstatt Oxalat: Verzögerte die Krystallisation wie NaCl; die Krystalle waren zahlreicher aber auch nicht annähernd so groß wie bei 4. OH: rhombisch, sphenoidisch (diese Zeitschr. 23, 499), 0,9428:1:0,8875. Rechtes Sphenoid {111}, linkes Sphenoid {111}, (001). Ebene Winkel der Dreieckssläche von (111) = 57°, 60°, 63°. Gewöhnlich tritt nur {441} auf, selten {141} als schmale Flächen. Zwillinge wie bei Tetraëdrit. Pleochroismus nicht stark. a = c, b = b, c = a.  $2E = 35-40^{\circ}$ , positiv. Hydrochoerus capyvara (Wasserschwein) 4. α-OH: Tetragonal, 1:4,8184.  $\{111\}, \{201\}. (111): (\overline{11}) = 42^{\circ}30', (111)-(1\overline{11}): (\overline{11})-(\overline{11})$ =  $57^{\circ} 30'$  (berechnet  $57^{\circ} 36'$ ). Pyramidal.  $\varepsilon$  farbles,  $\omega$  tiefrot. Negativ. 2. β-OH: rhombisch. {110}? Prismatisch. Schwacher Pleochr., a oder b blagrot, c tiefrot. Negativ. Lepus cuniculus (Hauskaninchen). 1.  $\alpha$ -OH: monoklin, 0,643:4:0,797,  $\beta = 85^{\circ}$ . {110},  $\{320\}, \{011\}, \{010\}, \{100\}. (110): (1\bar{1}0) = 65^{\circ}30', (320): (3\bar{2}0) = 88^{\circ},$ (011): (011) = 77°. Zwei Trachten. 1. Prismatisch, gestreift, nach (100) abgeplattet: {100}, {010}, {011}; {100}, {010}, {110}, {011}; 2. prismatisch, nicht gestreift, nach (010) abgeplattet : {320}, {011}, {010}. Zwillinge nach (100). a farblos oder blaßgelb, b rosenrot bis blaßrot, c tiefrot. Starke Db.  $a:b=10^{\circ}, b=c, c:a=15^{\circ}.$  2 E groß, positiv. 2.  $\beta$ -OH: rhombisch, 0.5317:1:c. {110}, {001}. (110): (110) = 56°. Tafelig nach (001). a blaß gelbrot bis fast farblos, b blaß scharlachrot, c tiefrot. a = b, b = a, c = c. 2 E groß, positiv. Lepus europaeus (Belgischer Hase) 4.  $\alpha$ -OH: monoklin, 0,6588:1:0,8069,  $\beta = 85^{\circ}$ . {110}, {011}, {010}, {001}, {100}. (110):(110) = 66°, (011):(011) = 77°, (010):(110) = 57°. Prismatisch, {110}, {010}, {011}; {110}, {010}, {001}; {110}, {001}; {100}, {011}. a blaß gelblichrot, b = c tiefrot.  $a:c = 10^{\circ}, b = b, c:c = 15^{\circ}$ . Negativ 2.  $\beta$ -OH: rhombisch, c = 4,376. (110), (011), (010), (101), (1  $(011):(0\overline{1}1)=72^{\circ}$ . Tafelig nach (010). a farblos, b tief blaßrot, c tiefrot.

Phocidae: Phoca vitulina (Seehund) OH: monoklin, sphenoidisch, 1,2131: 1:1,1970,  $β = 75^{\circ}$ . { $\overline{1}11$ }, { $\overline{1}\overline{1}0$ }, {100}, {001}. ( $\overline{1}\overline{1}0$ )—(001): (11 $\overline{1}$ )—(001): (11 $\overline{1}$ )—(001): (11 $\overline{1}$ )—(001):  $\overline{1}$ 0. Tafelig (001). a blaßrot, b = c tiefrot.  $a: c = 15^{\circ}$ , b = b, c = a. Negativ. Otaria gillespii (Californischer Seelöwe) 1. OH: monoklin, sphenoidisch, 0,7883: 1:1,7314,  $β = 74^{\circ}$ . { $\overline{1}11$ }, { $\overline{1}\overline{1}0$ }, { $\overline{1}00$ }, { $\overline{0}\overline{1}1$ }, { $\overline{0}01$ }. (11 $\overline{1}$ )—(001): ( $\overline{1}11$ )—(001): ( $\overline{1}11$ )—(001):  $\overline{1}11$ . a fast farblos, b ziemlich stark rot, c tiefrot. Db. ziemlich stark. a = a, b = b,  $c: c = 16^{\circ}30'$ .  $2E = 35-40^{\circ}$ , negativ. 2. CO-H: monoklin, sphenoidisch, 0,7883: 1:1,7314,  $β = 74^{\circ}$ . Formen und Winkel wie OH. Tafelig nach (001). a farblos, b altrosa, c tief hochrot. Starke Db. a = a,

 $b=\mathfrak{b},\ c:\mathfrak{c}=46^{\circ}.\ 2\,E=37-40^{\circ},$  negativ. Durch Vertauschen der Prismen- mit der Klinodomenzone ist eine andere kryst. Orientierung von Otaria gillespii angegeben. Man erhält dann für OH und CO-H: monoklin, sphe-

noidisch, 1,8019:1:0,7883,  $\beta = 74^{\circ}$ . Tafelig nach (100).

Mustelidae: Mustela putorius (abgerichtetes Tier) (Frettchen) OH: monoklin, Domen (Klinoëdrit-Typus), 4.2799:4:4.1405,  $\beta = 68^{\circ}$ . {110},  $\{101\}, \{\overline{1}01\}, \{001\}. (1\overline{1}0) - (001) : (\overline{1}\overline{1}0) - (001) = 104^{\circ}, (101) : (001) =$ 50°. Tafelig nach (001). Zwillinge nach dem Orthodoma. a farblos oder sehr blaß rötlich, b ziemlich tief rosenrot, c tiefrot. Negativ. Mephitis mephitica putida (Stinktier) OH: rhombisch, c = 0,4877. {110}, {101}, {100}, {001}. (101): (101) = 52°. Prismatisch, gestreift. a blaßrot, b stärker rot, c tiefrot. Starke Db. a=a, b=b, c=c. Positiv. Taxidea americana (Dachs) OH: monoklin, 1,0355:1:1,0125,  $\beta = 54^{\circ}32'$  (berechnet, gemessen 55°).  $\{110\}, \{101\}, \{001\}, \{430\}. (110)-(001): (170)-(001) = 88°,$ (430)—(001):  $(\overline{4}30)$ —(001) =  $75^{\circ}30'$  (berechnet  $75^{\circ}24'$ ), (110):  $(1\overline{4}0)$  =  $76^{\circ}20'$  (berechnet), (101): (001) =  $61^{\circ}30'$ . Zwei Trachten: 1. Tafelig (001)(erste Bildungen); 2. gleichseitig ausgebildet. Zwillinge nach (101). Nach 3 Tagen bilden sich prismatische Krystalle. Zwillinge nach dem Prisma. a fast farblos, b = c tiefrot.  $a:c = 15^{\circ}$ , b = b,  $c:a = 20^{\circ} 28'$ . 2E groß, negativ. Lutra canadensis (Otter) OH: monoklin, Domen, 1,2131:1:0,6794,  $\beta = 72^{\circ}$ . {110}, {101}, {701}, {010}, {001}. (110)—(001): (170)—(001) =  $101^{\circ}$ ,  $(\overline{101})$ : (001) =  $49^{\circ}$ . Tafelig nach (001). a fast farblos, b ziemlich stark rot, c tiefrot. Starke Db.  $a:b=15^{\circ}$ , b=a,  $c:c=3^{\circ}$ , negativ.

Procyonidae: Cercoleptes candivolvulus (Kiukajou) 4. OH: rhombisch, 0.6556:4:0.4663. {410}, {011}, {010}, {001}, {100}. (110): (110) = 66°30′, (011): (011) = 50°, (010): (011) = 65°, (001): (100) = 90°. Zwei Trachten: 4. prismatisch {410}, {014}, {010}; 2. tafelig nach (010) mit {100}, {010}, {001}. a blaß gelblichrot bis blaßrötlich, b = c tiefrot. a = a, b = b, c = c. Negativ. 2. RH: rhombisch, {100}, {010}, {001}. Tafelig nach (010). a blaß rosenrot, c tief rosenrot bis purpurrot. Bassariscus astuta OH: rhombisch, 0,7399:1:0,3939. {110}, {011}, {011}, {010}. (110): (110) = 73°, (011): (011) = 43°, (010): (011) = 68°30′. Prismatisch. Zwillinge nach (111) und (031). a fast farblos, b rosarot, c tief rosenrot. a = b,

b = a, c = c. 2 E groß, positiv.

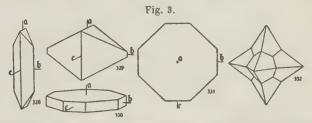
Ursidae: Ursus americanus (Schwarzer Bär) 1. OH: monoklin, sphenoidisch, 1,2239:1:1,1429,  $\beta=75^{\circ}$  05' (berechnet).  $\{\overline{1}14\}$ ,  $\{4\overline{1}0\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ .  $(1\overline{1}0)-(001):(\overline{1}\overline{1}0)-(001)=78^{\circ}$  30',  $(1\overline{1}0):(001)=79^{\circ}$ ,  $(\overline{1}14):(001)=46^{\circ}$  47'. Tafelig (001) mit  $\{001\}$ ,  $\{1\overline{1}0\}$ ,  $\{\overline{1}14\}$ . Einzelkrystalle oder Drillinge [Verwachsungsebene (2\overline{3}0)]. a farblos, b=c tief scharlachrot.  $a:c=19^{\circ}$ , b=b,  $c:a=6^{\circ}$ . 2 E etwa 60°, negativ. 2. MOH: monoklin, sphenoidisch, 300 and 300. Ursus maritimus (Eisbär) 300: monoklin, sphenoidisch, 300 and 300:

Canidae: Canis familiaris (Hund) 1. \alpha - OH: rhombisch, 0,6745:1:0,2863.  $\{410\}, \{401\}, \{001\}, \{110\}: (110) = 68^{\circ}, (101): (101) = 46^{\circ}.$  Prismatisch, {110}, {101} oder {110}, {001}. a fast farblos, b ziemlich blaßrot, c tiefrot. Starke Db. a = a, b = b, c = c, negativ. 2.  $\beta$ -OH: monoklin,  $\beta = 78^{\circ}$ . {110}, {010}, {100}, {001}. Prismatisch mit {110}, {010}, {001} und tafelig nach (010) mit {010}, {100}, {001}. a blaß gelblichrot, b rosenrot, c tief blutrot. Starke Db.  $a: a = 27^{\circ}$ , b = b,  $c: c = 15^{\circ}$ , negativ. nach dem Prisma. Canis familiaris var. (Chowdog) OH: rhombisch, 0,6696:4:0,2878. {410}, {404}, {004}. (410): (410) = 67°, (404): (101) = 47°. Langprismatisch. a gelblichrot, b blaßrot, c tiefrot. a = a, b = b, c=c, negativ. Canis familiaris  $\times$  Canis latrans (Kreuzung zwischen Schäferhund und Prairiewolf) OH: rhombisch, 0,6619:1:0,2912. {110},  $\{101\}, \{706\}, \{001\}. (110): (1\overline{1}0) = 67^{\circ} \text{ (angen\"{a}hert)}, (101): (\overline{1}01) =$  $47^{\circ}30'$ , (706): (706) =  $54^{\circ}30'$ , (110): (001) =  $90^{\circ}$ . Prismatisch. a fast farblos, b stark rot, c tiefrot. Starke Db. a = a, b = b, c = c, negativ. Canis lupus mexicanus (Grauer Wolf) MOH: rhombisch, 0,6576:1:0,2863.  $\{670\}, \{101\}, \{403\}. (670): (670) = 75^{\circ}, [(110): (110) = 66^{\circ} 40'],$  $(403):(\overline{4}03) = 53^{\circ}, (101):(\overline{1}01) = 46^{\circ}16' \text{ berechnet, gemessen} = 46^{\circ}.$ Prismatisch, a blaß bräunlich, b tiefer bräunlich, c tiefbraun. Starke Doppelbrechung. a = a, b = b, c = c, negativ. Canis latrans (Prairiewolf) OH: rhombisch, c = 0.4254. {110}?, {504}. (504): ( $\overline{5}04$ ) = 56°. (101): ( $\overline{1}01$ ) = 46° 5' (berechnet). Prismatisch. Starke Db. a blaß gelblichrot, b tiefer rot, c tiefrot. a = a, b = b, c = c, negativ. Canis aureus (Schakal) OH: rhombisch, c = 0.4245. {110}, {101}. (101): (701) = 46°. Prismatisch. a blaß gelblichrot, b rosenrot, c blaß bis tiefrot. a = a, b = b, c = c, negativ. Canis dingo (Dingo) OH: rhombisch, 0,6009:1.0,2582. {110},  $\{001\}, \{101\}, \{504\}, \{302\}. (110): (110) = 61°30'. (101): (101) = 46°,$  $(504): (\overline{5}04) = 56^{\circ} 30', (302): (\overline{3}02) = 66^{\circ} (65^{\circ} 36' \text{ berechnet}).$  Prismatisch. a blaßrosa, b tiefrosa, c tief blutrot. a = a, b = b, c = c, negativ. Canis azarae (Azara's Wilder Hund) OH: rhombisch, a:c=1:0,4328-0,4348.  $\{110\}, \{101\}, \{706\}, \{304\}. (706): (706) = 53°35', (101): (701) = 47°$  $(46^{\circ}50')$  berechnet,  $(304):(\overline{3}04)=36^{\circ}$ . Prismatisch. a blaßrosa, b=cblaß bis tiefrot. Starke Db. a = a, b = b, c = c, negativ. Vulpes vulpes (Schweizer Fuchs) [oder Vulpes velox?] OH: rhombisch, a:c=1:0.4245. {110}, {101}. (101): (101) = 46°. Prismatisch. a = a, b = b, c = c, negativ. Vulpes fulvus (Rotfuchs) OH: rhombisch, 0,6494:1:0,2824.  $\{110\}, \{101\}, \{010\}. (110): (1\overline{1}0) = 66^{\circ}, (101): (\overline{1}01) = 47^{\circ}.$  Prismatisch. a blaß rötlich, b und c tiefer rot. a = a, b = b, c = c, negativ. Vulpes lagopus (Eis- oder Blaufuchs) OH: rhombisch, a:c=1:0,4265. {110},  $\{101\}, \{405\}. (101): (\overline{1}01) = 46^{\circ} 12', (405): (\overline{4}05) = 56^{\circ}.$  Prismatisch. a blaß rötlich oder rosa, b = c tiefer rot. a = a, b = b, c = c, negativ. Urocyon cinereoargenteus (Silberfuchs) OH: rhombisch, 0,6619:1:0,2809.  $\{110\}, \{650\}, \{101\}, \{201\}, \{100\}, \{001\}\}$ ?.  $(110): (1\overline{1}0) = 67^{\circ}, (650): (6\overline{5}0)$  $= 57^{\circ} 45'$ , (101):  $(\overline{1}01) = 46^{\circ}$ , (201):  $(\overline{2}01) = 80 - 81^{\circ}$  (berechnet  $80^{\circ} 40'$ ). Prismatisch. a blaß rötlich, b = c tiefer rot. a = a, b = b, c = c, negativ.

Felidae: Felis leo (Löwe) 1. OH: rhombisch, 0,765:1:1,235. {110}, {101}, {001}, {100}, {010}. (110): (110) = 74°50′, (101): (101) = 63°32′, (110): (001) = (100): (010) = 90°. 1) Sehr dünntafelig nach (010) mit {010}, {101}; 2) dicker tafelig nach (001) mit {001}, {110}, {100}. a fast farblos bis blaßrosa, b ziemlich tief scharlachrot, c tiefrot. a = b, b = c, c = a.

Auszüge. 93

 $2E=25^{\circ}$ , negativ. Die OH-Krystalle gehen durch Paramorphose in MOH über. 2. RH: rhombisch, 0.9742:1:0.3707.  $\{110\}$ ,  $\{104\}$ . (110):(110) = 88°30'. (104): (101) = 41° 50'. Prismatisch. Berührungs- und Durchkreuzungszwillinge nach {111}. a blaßrosa, b tiefer rosa, c tief karminrot. a = b, b = a, c = c. 2 E = 100-105°, positiv. Felis tigris (Bengalischer Tiger) RH: rhombisch,  $0.9744:1:0.3838. \{110\}, \{101\}. (110):(1\overline{1}0) = 88°30', (101):(\overline{1}01) = 43°.$ Kurzprismatisch. Zwillinge selten (nach {111}). a blaßrosa, b tiefrosa, c tief blutrot.  $a=a,\ b=b,\ c=c.$  2  $E=75^{\circ},$  positiv. Felis onca (Jaguar) 4.  $\alpha$ -OH: rhombisch, 0,7813:1:1,2146. {110}, {100}, {010}, {001}, {101},  $\{025\}.$   $(110): (1\overline{1}0) = 76^{\circ}, (100): (001) = 90^{\circ}, (101): (\overline{1}01) = 65^{\circ} 30',$  $(025): (0\overline{2}5) = 51^{\circ} 45'$ . Tafelig nach (001) mit  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ , selten Domen. a blaß gelblichrot, b ziemlich stark rot, c tiefer rot. a = b, b = c, c = a. Negativ. 2.  $\beta$ -OH: regulär (pseudoregulär?). {444}, {400},  $\{110\}.$   $(111): (\overline{11}1) = 70^{\circ} 30', (110): (1\overline{10}) = 90^{\circ}.$   $\{111\}$  oder  $\{110\}.$ Isotrop. 3. RH: rhombisch (?). Prisma mit {100} und {010}. Prismatisch, pleochroitisch. Felis concolor (Berglöwe oder Puma) 1. α-OH: rhombisch, 0,9489:1:1,5546. {110}, {210}, {011}, {013}, {100}, {010}, {001}.  $(110): (1\overline{1}0) = 87^{\circ}, (011): (0\overline{1}1) = 65^{\circ}30', (013): (0\overline{1}3) = 54^{\circ}.$ 



 $\alpha$ -OH-Krystalle von Felis concolor (Berglöwe oder Puma), rhombisch. Formen Fig. 328: {440}, {044}; Fig. 329: {240}, {043}; Figg. 330, 334: {040}, {400}, {400}, {401}, {410}; Fig. 332: Sechsling {210}, {013} nach {233} wird pseudoregulär, oktaëdrisch.

prismatisch {440}, {044}, dann folgen gleichseitig ausgebildete Krystalle {240}, {013} und auch sehr dünne Tafeln nach (001) mit {100}, {010}, {001}, {110}. Die gleichseitigen Krystalle bilden Zwillinge nach {233} (Durchkreuzungssechslinge, welche in die regulären Oktaëder von  $\beta$ -OH übergehen. a fast farblos,  $\mathfrak b$  tiefer rot aber blaß, c ziemlich tiefrot. a = c, b = b, c = a. 2E = 15°, positiv. 2.  $\beta$ -OH: pseudoregulär, mimetische Zwillinge des rhombischen  $\alpha$ -OH. {111}. Isotrop. 3. RH: rhombisch, {110}, {101}, {010}. Prismatisch {110}, (101). a fast farblos, b tief rosenrot, c tiefrot. a = a, b = b, c = c, positiv. Felis bengalensis (Leopard) 1. RH: rhombisch, 0,9657:1:0,3667.  $\{410\}, \{404\}, \{403\}. \quad (410): (410) = 88^{\circ}, (404): (101) = 41^{\circ} 35',$  $(403): (\overline{4}03) = 53^{\circ}30'$ . Prismatisch. Zwillinge nach  $\{411\}$  sind selten. a fast farblos oder mit einem rötlichvioletten Ton, b tiefrosa, c tief purpurrot. Starke Doppelbrechung. a = a, b = b, c = c.  $2E = 50^{\circ}$ , positiv. 2. OH: quadratisch, a:c=1:1,9253. {111}. (111): (111) = 40° 20'. Winkel an den Polkanten über die Spitze = 54°50' (berechnet 54°54'). Isotrop (wegen mimetischer Zwillinge?). Felis pardalis (Pardelkatze) RH: rhombisch. 0.9489:1:0.3931. {110}, {101}, {100}. (110):(170) = 87°, (101):(701) = 45°. Langprismatisch. a blaßrosa, b rosa, c tief rosenrot. Starke Db. a = a, b = b, c = c, positiv. Felis domestica (Hauskatze) RH: rhombisch,

94 Auszüge.

0,9656:1:0,3839. {110}, {011}, {010}, {320}, {301}, {100}. (110):(110) = 88°, (320):(320) = 65°30′, (011):(011) = 42°, (301):(301) = 100°. Prismatisch, lange Nadeln. {100}, {010}, {301}, später {320}, {011} auch {440}, {044}. Zwillinge nach (052) und nach einer Pyramide. a blaßrosa bis purpurrot oder fast farblos, b verschiedene rosenrote Tone, c tief rosenrot. a = b, b = a, c = c, positiv. Lynx rufus (rotbrauner Luchs) 1. OH: rhombisch, 0,9866:1:0,3849. {110}, {430}, {041}, {991}, {100}, {010}, {001}. (110):  $(1\overline{1}0) = 89^{\circ}15'$ ,  $(430): (4\overline{3}0) = 73^{\circ}$ ,  $(041): (0\overline{4}1) = 114^{\circ}$ ,  $(100):(010) = 90^{\circ}$ . Kantenwinkel von (991) über den Pol =  $32^{\circ}15'$ . Drei Trachten: 1) kurzprismatisch {430}, {041}; 2) tafelig nach (001) mit {001}, {110}, {100}, {010}; 3) oktaëdrisch, (mimetische Zwillinge?). Sehr schwacher Pleochroismus. a = c, b = b, c = a. Positiv. 2. RH: rhombisch, 0.9863:4:0.3914. {110}, {320}, {210}, {011}, {010}. (110): (110) =  $89^{\circ}15'$ ,  $(320):(3\overline{2}0) = 66^{\circ}45'$ ,  $(210):(2\overline{1}0) = 52^{\circ}30'$ ,  $(011):(0\overline{1}1) =$ 42° 45'. Prismatisch: {210}, {011}; {320}, {010}, {011}; {110}, {011}. Zwillinge sehr häufig nach {111}, außerdem nach {0kl}. a blaßlila, b purpur, ziemlich blaß, c rosapurpur. Starke Db. a = b, b = a, c = c. Positiv. Lynx canadensis var. (Florida - Luchs) 1. \alpha - RH: rhombisch, 0.9605:1:0.3944. {110} selten, {120}, {101}, {001}, {100}. (120): (1 $\overline{2}$ 0) = 55°,  $(110):(1\overline{1}0) = 88°$  (berechnet 87°42'),  $(101):(\overline{1}01) = 41°30'$ . Kurzprismatisch mit {120}, {101}, nur selten {100}. Tafelig nach (001) mit {001}, {120}. Prismatisch mit {110}, {001} selten. a blaßrosa oder blaßlila, b rosenrot, c tief purpurrot. Starke Db. a = a, b = b, c = c.  $2E = 82^{\circ}$ , positiv. 2. β-RH: quadratisch (pseudoquadratisch?). {110}, {001}. Kurzprismatisch, würfelförmig. Leichter Pleochroismus, einaxig, positiv. 3. OH: rhombisch, 0.9657:1:c. {110}, {001}, {010}, {100}. (110):(110) = 88°. Sehr dünntafelig nach (001).

Viverridae: Arctitis binturong (Binturong) OH: rhombisch {100}, {010}. Prismatisch. a und b blaß gelblichrot, c tiefrot. Positiv.

Insectivora: Scalops aquaticum (Maulwurf) 4. OH: hexagonal, c=3,2934.  $\{10\overline{1}4\}$ ,  $\{0004\}$ . Polkantenwinkel von  $\{10\overline{1}4\}$  =  $33^{\circ}47'$ . Kurzpyramidale Zwillinge: Durchkreuzungszwillinge nach  $\{14\overline{2}3\}$  und nach einem Prisma dritter Stellung.  $\varepsilon$  sehr blaßrot, fast farblos,  $\omega$  tiefrot. Einaxig, negativ. 2. H: hexagonal, Paramorphosen nach OH.  $\varepsilon$  fast farblos blaßlila,  $\omega$  tief purpurrot. Starke Db. Negativ.

Chiroptera: Pteropus media (Fuchsfledermaus oder Fliegender Fuchs) OH: monoklin (oder triklin?), c=1,2808,  $\beta=56^{\circ}30'$ . {110}, { $\bar{1}01$ }, { $\bar{0}10$ }, { $\bar{0}10$ }, { $\bar{0}10$ }. ( $\bar{1}01$ ): (110)—(1 $\bar{1}0$ ) =  $\bar{5}0^{\circ}$ , ( $\bar{1}01$ ): (001) =  $\bar{7}3^{\circ}30'$ . Tafelig nach (010). Auch kurzprismatisch bis tafelig nach (001). a blaß gelblich, fast farblos, c tiefrot. Starke Doppelbrechung. Vespertilio fuscus (Braune Fledermaus) OH: monoklin,  $\beta=81^{\circ}$ . {100}, {010}, {001}. Tafelig nach (001) und gestreckt nach der Klinoaxe. a blaß gelblichrot, b ziemlich tiefrot, c sehr tiefrot. Ziemlich starke Db.  $a:c=16^{\circ}$ , b=b,  $c:a=25^{\circ}$ , positiv.

Primates: Lemur catta (Ringschwanz-Maki) OH: rhombisch, pseudohexagonal durch Verzwillingung. 0.5832:1:0.3860.  $\{110\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{403\}$ .  $(110):(110)=60^{\circ}30'$ ,  $(110):(010)=59^{\circ}45'$ ,  $(101):(001)=32^{\circ}30'$ , Winkel an Zwillingen = 67°. Tafelig nach (001) mit  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{010\}$ . Zwillinge nach dem Prisma, aragonitähnliche Drillinge bildend. Außerdem Berührungszwillinge nach dem Makrodoma. a ziemlich stark rot, b=c tiefrot. a=c, b=b, c=a.  $2E=45^{\circ}$ , negativ. Papio babuin

1. α-OH: rhombisch. {100}, {010}, {001}. a fast farbles bis blaß gelblichrot, b = c tief scharlachrot. Starke Db. a = a, b = b, c = c. Negativ. 2.  $\beta$ -OH: monoklin, 4,6808:4:c,  $\beta = 72^{\circ} - 72^{\circ} 30'$ . {440}, {400}, {004}. (110)—(001):  $(1\bar{1}0)$ —(001) =  $60^{\circ}$  30'. Tafelig nach (001), dünn- bis dicktafelig mit {001}, {110}; prismatisch mit {001}, {110}, {100}. Pferdetypus-Zwillinge. a farblos, b tiefrot, c sehr tiefrot. Starke Db.  $a:a=43^{\circ}$ , b = b,  $c : c = 4^{\circ} 30'$ , positiv. 3.  $\gamma - OH$ : rhombisch, 0.5317:1:c. {110}, {001}. (110): (110) = 56°. Langprismatisch. a fast farblos, b rosa, c tiefrot. a = c, b = b, c = a, negativ. 4. RH: prismatisch. Papio leucophoeus (Drill)  $\alpha$ -OH: rhombisch. {400}, {040}, {041}?, {001}?. Prismatisch. a blaß rötlich bis farblos, b = c tiefer rosenrot. a = b, b = a, c = c, negativ? Papio sphynx (Guinea-Pavian) 4.  $\alpha$ -OH: rhombisch. {100}, {010}, {001}. Würfelförmig. Pleochroismus. 2.  $\beta$ -OH: monoklin, 1,8418:4:c,  $\beta$  = 70°. {110}, {001}. (110)-(001): (110)-(001) = 57°. Tafelig nach (004). Pferdetypus-Zwillinge sind häufig. a blaß gelblichrot, fast farblos, b ziemlich stark scharlachrot, c tiefrot.  $a:a=14^{\circ}$ , b=b,  $c:c=6^{\circ}$ , negativ? 3.  $\gamma$ -OH: rhombisch, 0,3346:1:c. {110}, {001}. (110): (110) = 37°. Dünntafelig nach (001). a blaß gelblichrot, b tiefer rot, c ziemlich tiefrot. a = a, b = b, c = c. Negativ? Papio langheldi (Langarmiger Pavian) 4.  $\alpha$ -OH: rhombisch, c = 0.543 (an Zwillingen).  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ , {001}, {011}. (010): (011) = 61° 30'. Tafelig nach (100) und prismatisch. a farblos, b altrosenrot, c tiefrot. Starke Db. a = c, b = a, c = b. Negativ. 2.  $\beta$ -OH: monoklin, 1,655:1:c,  $\beta = 70^{\circ} 30'$ . {110}, {001}. (110)—(001):  $(1\overline{1}0)$ —(001) =  $62^{\circ}$  16'. Tafelig nach (110) oder (001). Berührungszwillinge nach (110); auch Pferdetypus-Zwillinge nach (001). a blaß gelblichrot, b stark scharlachrot, c tiefrot. Starke Db.  $a:a=13^{\circ}$ , b=b,  $c: c = 6^{\circ} 30'$ , positiv. Papio porcarius (Tschakma) 1.  $\alpha$ -OH: rhombisch. {100}, {010}, {001}. Tafelig bis prismatisch. a blaß gelblichrot, b = c tiefrot. Starke Db. a = c, b = a, c = b. Negativ. 2.  $\beta$ -OH: monoklin,  $1,732:1:c, \beta = 75^{\circ}.$  {110}, {001}. (110)-(001):(110)-(001) = 60°. Tafelig nach (001). Zwillinge des Pferdetypus. a blaß gelblich, b scharlachrot, c tiefrot. Starke Db.  $a:a=10^{\circ}$ , b=b,  $c:c=5^{\circ}$ .  $2E=110^{\circ}$ , positiv. 3.  $\alpha$ -MH: rhombisch. {100}, {010}, {001}. Tafelig bis prismatisch. a blaß gelblich mit einem leichten Stich ins Grünliche, b = c tiefbraun. Sehr starke Db.  $2E = 405^{\circ}$ , positiv. 4.  $\beta$ -MH: monoklin, 1,720:1:c,  $\beta$  = 72° 30′. {110}, {001}. (110)—(001):  $(1\overline{1}0)$ —(001) =  $60^{\circ}$  20′. Tafelig nach (001). a fast farblos bis blaß gelblich, b = c tiefbraun. Absorption c > b. Starke Db.  $a : a = 15^{\circ}, b = b, c : c = 32^{\circ} 30'$ .  $2E = 80^{\circ},$ positiv. Papio anubis (Anubis Pavian) 1. β-OH: monoklin, 1,737:1:c,  $\beta = 71^{\circ}30'$ . {110}, {100}, {001}. (110)-(001): (110)-(001) = 59°49'. Tafelig bis prismatisch. {110}, {001}; {110}, {001}, {100}. Häufig Pferdetypus-Zwillinge. a farblos, b tiefrot, c tiefer rot. Starke Db.  $a: a = 13^{\circ}$ , b = b,  $c: c = 5^{\circ} 30'$ .  $2E = 75 - 80^{\circ}$ . Position. Dispersion: rot > violett. 2.  $\gamma$ -OH: rhombisch, a = 0.3268. {110}, {001}. (110): (170) = 36° 12′. Dünntafelig nach (001). a = b, b = a, c = c. Negativ? Homo sapiens africanus (Neger) 1.  $\alpha$ -OH: rhombisch. {100}, {010}, {001}. Langleistenförmig; breite Platten. Ziemlich starke Db. a = b, b = a, c = c, positiv? 2. RH: monoklin,  $\beta = 81^{\circ}30'$ .  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ . Tafelig nach (010). a fast farblos bis blaßpurpur, h dunkel purpurrot, c dunkelrot. Starke Db.  $a:b = 8^{\circ} 30', b = a, c:c = 0^{\circ}.$ 

96 Auszüge.

Was die mannigfachen Schlußfolgerungen anbelangt, muß auf das Original verwiesen werden. Die mannigfaltigen Beziehungen der Krystalle verschiedener Arten und Geschlechter sind treffend herausgearbeitet. Es muß genügen zwei Vergleichstafeln zu geben:

Hämoglobin von verschiedenen Spezies der Canidae.

Name	Axenverhältnis		
Canis familiaris			0,6745:4:0,2863
Canis familiaris, var.			0,6696:4:0,2878
Canis lupus mexicanus			0,6576:4:0,2863
Canis dingo			0,6009:4:0,2582
Vulpes fulvus			0,6494:1:0,2824
Urocyon cinereoargente	us		0,6619:1:0,2809

Aus den krystallographischen Beziehungen zu folgern, gehören die in der Tabelle aufgeführten »Canidae« einem Geschlecht an. Die Tatsache, daß eine Kreuzung zwischen ihnen möglich ist, ist ein anderer Beweis in dieser Hinsicht.

Unter den Vögeln wurden gewisse Unregelmäßigkeiten bemerkt. Wie man aus der Tabelle sieht, bestehen enge Beziehungen zwischen Gallus domestica und Colinus virginianus einerseits und Numida meleagris und Struthio camelus anderseits, während die beiden Paare untereinander keine Beziehungen aufweisen.

Hämoglobin einiger Vogelgattungen.

Name		Axenverhältnis	Prismenwinkel
	0	0,949 :1:0	870
Colinus virginianus.	٠	0,9657:4:c	88
Numida meleagris .		0,554 : 1 : c	58
Struthio camelus .	٠	0,5658:4:c	59

Ref.: W. T. Schaller.

23. John Eyerman (in Easton, Pennsylvanien): Über die Mineralien Pennsylvaniens (I. Teil [1889], II. Teil [1911], 25 S., m. Taf., Selbstverlag).

Die folgenden im II. Teil angegebenen Analysen scheinen in dieser Zeitschrift nicht abgedruckt zu sein.

1. Orthoklas von Lenni, Delaware Co.; 2. — von Rockville, Bucks Co.; 3. Mikroklin aus Johnson's Steinbruch, Elam, Delaware Co.; 4. — aus dem Vanartsdalen Steinbruch, Bucks Co.; 5. Oligoklas von Gillespie's Mill, Kellyville, Delaware Co.; 6. — von Black Horse, Media, Delaware Co.:

	4.	. 2.	3.	4.	5.	6.
SiO <sub>2</sub>	63,48	62,95	65,38	62,45	64,53	58,62
$Al_2O_3$	20,14	16,69	18,92	16,22	27,36	23,55
$Fe_2O_3$	1,31	1,40	0,77	0,54	1,30	0,17
CaO			-	0,52	<u> </u>	3,23
BaO		-	arrana	_	-	2,54
$Na_{2}O$	4,98	6,94	1,98	4,95	0,20	3,68
$K_2O$	9,42	12,44	12,37	14,88	5,80	7,06
Glühverlust	0,35	0,20	0,45	0,94	0,69	1,49
	99,68	100,62	99,87	100,47	99,88	100,36
Spez. Gewicht	2,569	2,576	2,571	2,581	-	******

97

4. Diopsid von Easton; 2. — von Baileys, Unionville, Chester Co.; 3. — aus dem Vanartsdalen Steinbruch, Bucks; 4. — von Easton; 5. Tremolit von Puseys Steinbruch, Kenneth Square, Chester Co.; 6. — umgewandelt von Oakford, Bucks; 7. Aktinolith von Mineral Hill, Delaware Co.; 8. Nephrit von Syenite ridge, Easton:

	4.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$SiO_2$	51,05	52,56	47,80	53,39	57,16	54,46	56,34	60,26
$TiO_2$		1,34	0,24	destroya		_		
$Al_2O_3$	0,73	0,86		0,73		1,14	1,49	2,57
$Fe_2O_3$				4,67				
FeO		4,30	14,91	0,97	0,42	4,65	5,32	4,85
CaO	24,59	25,20	23,01	24,30	14,00	0,67	44,63	13,40
MgO	23,80	18,00	12,65	17,98	26,08	16,00	21,99	20,05
Na <sub>2</sub> O			0,74		-		_	-
Glühverlusı	0,14	1,25	0,48	1,02	2,50	22,73	3,32	2,29
	100,31	.100,51	99,77	100,06	100,16	99,65	100,09	100,42
Spez. Gewicht	3,411		3,334	3,111	2,998			3,010

1. Beryll aus dem Chester city Steinbruch; 2. — von Broad und Olney Straße, Philadelphia; 3. — von Smedley farm, Middletown, Delaware Co.; 4. Cyanit von Moores, Delaware Co.; 5. und 6. — von Cope's bridge, East Bradford, Chester Co.:

	4	2.	3.	4.	5.	6.	
$SiO_2$	66,00	66,74	65,79	38,04	35,63	37,96	
$Al_2O_3$	17,60	16,10	15,53	60,86	58,65	60,80	
$Fe_2O_3$	4,98	1,87	1,64	1,16	4,94	4,30	
BeO	10,53	12,90	13,85		_		
Glühverlust	0,95	2,08	3,07	0,61		-	
	100,06	99,66	99,88	100,64	99,49	100,06	
Spez. Gewicht	2,650	2,691	2,680	3,621	3,569	3,600	

Granat: 4. Grossular von Leiperville, Delaware Co.; 2. Almandin von Lafayette, Montgomery Co.; 3. Almandin, umgewandelt, von Rocksville, Bucks Co.; 4. Andradit von St. Peter's; 5. Wernerit umgewandelt, von Mineral Spring Stbr., Easton; 6. — aus dem Vanartsdalen Steinbruch, Bucks Co.:

	4.	2.	3.	4.	5.	6.
$SiO_2$	38,74	37,03	41,69	35,46	54,64	49,01
$Al_2O_3$	18,70	19,53	20,19	7,50	24,79	26,77
$Fe_2O_3$	2,99	28,74	22,69	26,04	0,32	_
FeO	_	_	43,04	-	-	0,39
MnO	1,05	4,54	all below.	454.4.	The later of the l	-
CaO	37,77	5,94	1,99	29,60	2,06	16,89
MgO	description	6,90	-	-	9,04	
$K_2O$	Production.		_		1,25	1,80
$Na_2O$	0,19	entransio	_		4,44	3,30
Cl			_		2,00	
Glühverlust	0,59	0,44	4,09		1,76	1,70
	100,03	100,03	100,66	99,74	100,21	99,86
Spez. Gewicht	3,638	4,091	3,881	3,790	2,610	2,689

1. Zoisit von Bath Spring, West Chester; 2. Thulit von Leiperville; 3. Prehnit von Rockhill, Bucks; 4. Epidot von Perkasie, Montgomery Co.; 5. — von Kober's Kupfer Mine, Sumneytown, Montgomery Co.; 6. — von Clark's Steinbruch, Frankford; 7. — von Marble Mountain, New Jersey, gegenüber Easton; 8. Piemontit von Jack's Mountain:

	4.	2.	3.	4.	5	6.	7.	8.
$SiO_2$	41,01	41,72	42,99	38,98	40,00	37,77	39,37	41,74
$TiO_2$	<u> </u>	Spur		- '	_	_		-
$Al_2O_3$	30,25	30,20	21,12	25,29	22,03	23,20	20,99	22,75
$Fe_2O_3$	-	3,19	2,85	8,25	20,24	10,57	14,83	6,79
FeO	1,14	0,48		4,44	0,73	0,82	0,63	
MnO	-	Spur	Spur	0,13	0,56	0,59	0,52	6,95
CaO	24,30	22,29	27,97	23,29	16,10	23,55	23,05	18,37
MgO	Spur	Spur				adverse .		-
$H_2O$	2,62	2,21	4,57	2,23	4,40	3,23	1,34	3,00
	99,32	99,79	99,50	99,28	100,76	99,73	100,70	99,60
Spez. Gewicht	3,831	3,519	2,984	3,397	3,491	3,401	_	-

1. Kieselzinkerz aus der Vebberoth-Grube, Friedensville, Lehigh Co.; 2. — aus der Wheatley-Grube, Phönixville, Chester Co.:

$$SiO_2$$
  $Fe_2O_3$   $ZnO$   $H_2O$  Spez. Gewicht  
1. 24,32 2,12 65,05 7,86 = 99,35 —  
2. 24,27 1,96 65,90 7,80 = 99,93 3,409

1. Turmalin aus Ball's Steinbruch, Newlin, Chester Co.; 2. Schwarzer Turmalin von Avondale, Delaware Co.:

	1.	2.
$SiO_2$	36,85	36,82
$TiO_2$	1,72	0,69
$Al_2O_3$	23,98	31,52
$Fe_2O_3$	41,58	8,30
FeO	4,32	2,47
MnO	5,39	0,72
CaO	1,96	2,43
$Na_2O$	0,36	0,78
$K_2O$	0,48	1,53
$B_2O_3$	10,85	10,60
$H_2O$	3,51	3,84
	100,68	99,67

1. Apophyllit von St. Peter's, Chester Co.; 2. — aus Clark's Steinbruch, Frankford; 3. — (umgewandelt) aus McKinney's Steinbruch, Germantown; 4. Natrolith von Lenni, Delaware Co.; 5. Stilbit von Rockhill, Bucks; 6. — aus McKinney's Steinbruch, Germantown; 7. Chabasit aus Clark's Steinbruch, Frankford; 8. — von Lenni, Delaware Co.:

	4.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$SiO_2$	54,74	52,64	50,12	45,92	54,83	55,40	49,69	48,64
$Al_2O_3$	*****	-	-	28,15	16,94	14,18	18,21	16,15
$Fe_2O_3$	0,57		3,94	0,44	_	_	0,69	3,76
CaO	25,02	25,04	23,78	2,48	8,61	9,40	7,06	8,00
$K_2O$	4,34	5,32	1;07	_	0,17	0,40	0,84	0,29
Na <sub>2</sub> O	0,46		2,02	12,28	1,26	2,70	3,41	0,40
$H_2O$ unter 115	0	0,28	0,58	0,34	2,43		3,50	4,30
$H_2O$ über 115 $^{ m o}$	17,36	16,46	18,06	10,90	15,20	18,60	16,69	21,28
	99,46	99,71	99,54	100,51	99,44	100,38	100,09	99,79
Spez. Gewicht	2,421	2,384		2,320	2,100	2,197		-

Glimmer. 4. Muskovit von Syenite Ridge, Easton; 2. und 3. — von Jakob Swayne's Farm, Pennsbury, Chester Co.; 4. Biotit von Easton; 5. — von Syenite Ridge, Easton; 6. — (umgewandelt) von Chestnut Hill; 7. Lepidomelan aus Clark's Steinbruch, Frankford:

	4.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
$SiO_2$	44,52	43,80	45,18	40,32	40,44	42,37	40,95	
$Al_2\bar{O}_3$	34,02	32,45	33,41	17,60	18,03	12,27	17,44	
$Fe_2O_3$	2,51	5,74	3,05	4,30	5,80	0,92	1,38	
FeO	1,14	1,04	1,07	45,04	-	0,60	18,48	
CaO	0,43	Spur	-	-	0,46	0,24		
MgO				14,40	24,76	30,45	3,64	
MnO	_		_	-	-		Spur	
$Na_2O$	3,04	2,00	3,00	-	Spur	4,58	2,60	
$K_2O$	9,47	9,79	10,50		10,50	1,95	6,78	
$H_2O$	4,72	4,93	4,22	_	0,25	9,99	3,05	
$\boldsymbol{F}$	Spur		Spur				(4,98	$TiO_2$
	99,52	99,75	100,43	_, .	99,94	100,07	99,27	
Spez. Gewicht	2,879	2,890	2,874	-	2,881			

Vermiculit (Varietät Lennilith) von Lenni, Delaware Co.:  $SiO_2$   $TiO_2$   $Al_2O_3$   $Fe_2O_3$  FeO  $Cr_2O_3$  MnO CaO MgO  $Na_2O$   $K_2O$   $H_2O$  37,53 0,24 2,16 2,61 1,56 0,26 0,51 5,76 32,42 0,03 0,37 16,39 Zusammen 99,84.

1.—6. Serpentin von Easton; 7. — von Cornwall, Lebanon Co.; 8. — von Leslie farm, Newlin; 9. — aus Edward's Steinbruch, Willistown, Chester Co.:

	1.4.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
SiO <sub>2</sub>	45,23	44,77	42,44	43,28	41,68	42,87	42,11	40,23	36,59
$Al_2O_3$	_	-	1,13	-	11,33	0,26		1,01	Spur
$Fe_2O_3$		0,54	0,26		3,47			2,43	8,84
FeO	3,54	4,77	1,69	2,50	0,33	2,35	5,47	3,50	1,05
MnO	_			-	0,80		-	_	
CaO	-		0,23	0,23	Spur	1,04	. 0,68		
MgO	39,59	45,09	41,45	42,45	37,75	40,40	37,80	44,40	38,85
$Na_2O$	-	_		_	_	-	_		1,46
$H_2O$ unt. 408°	0,20	-	0,20	0,43			0,54	0,45	0,25
$H_2O$ über 105°	11,40	4,96	12,50	11,01	4,55	12,98	13,62	11,09	13,16
	100,03	100,10	99,90	100,00	99,91	99,90	100,19	100,20	99,47
Spez. Gewicht	2,517	2,417	2,793	2,487		2,540	2,559	_	2,610

4. Deweylith von >The Hunt«, Delaware Co.; 2. Ein neuer Ton aus der Sampson Grube, Cedarville, Easton [vielleicht Neotocit? — Ref.]; 3. Apatit aus McKinney's Steinbruch, Germantown; 4. Pyromorphit aus der Wheatley Grube, Chester Co.:

	4.	2.	3.	4.
$SiO_2$	42,29	23,23		-
$Fe_2O_3$	1,92	4,85	0,42	0,88 (FeO)
MgO	39,90			_
$H_2O$ unterhalb 115°	1,92	0,60		-
H <sub>2</sub> O oberhalb 445°	14,24	16,55		
$Al_2O_3$		9,74	0,10	Spur $(Cr_2O_3)$
MnO	Managere	42,15		_
CaO		2,91	54,15	0,11
$P_2O_5$			41,15	15,19
$Na_2O$			0,07	
$K_2O$	-	0.00000	0,33	
F		-	3,35	2,60 (Cl)
Unlöslich			0,09	_
PbO	- marketine	- Happy	_	80,65
	100,27	100,00	99,66	100,14
Spez. Gewicht		_	3,165	6,910

4. Epsomit von Lafayette, Montgomery Co.; 2. Alunogen von School Lane, Germantown; 3. Glockerit von Germantown; 4. Scheelit aus Hoffmann's Steinbruch, Frankford; 5. Turgit von Glendon Easton; 6. Limonit (sog. Turgit) aus D. Hinter's Grube, Whitemarsh, Montgomery Co.:

	4.	2.	3.		4.		5.	6.
$SO_3$	31,39	36,44	17,83	$WO_3$	79,90	$Fe_2O_3$	86,41	78,01
FeO	7,77	2,59	-	$MoO_3$	2,39	MnO	8,60	3,64
MgO	11,40			CaO	18,11	$SiO_2$	arterion.	1,21
CuO	Spur	Minute Control				$H_2O$	5,06	17,64
$H_2O$	49,40	45,00	21,00					
$Al_2O_3$	—	15,71						
$Fe_2O_3$			60,73					
	99,96	99,41	99,56		100,40		100,07	100,57
	Ť	· ·		Spez. Gewic	ht 6.090		,	′

Vorkommen und Fundort folgender seltenerer Mineralien sind ebenfalls vermerkt: Cancrinit, Topas, Gadolinit, Allanit, Chondrodit, Uranophan, Euxenit, Descloizit, Erythrit, Wavellit, Torbernit, Autunit, Kupfervitriol, Bismuthin, Lanthanit, Hydromagnesit, Zaratit, Bimuthit.

Ref. W. T. Schaller.

24. E. Tacconi (in Sassari, früher in Pavia): Mineralogische Notizen (Atti R. Accad. Lincei Rom. Memorie della Classe di Scienze Fis. Mat. e Nat. 1911, 8, 736—747).

Magnetit (titanhaltiger) aus dem Malencotal. Verf. erwähnt ein großes, unvollständiges Rhombendodekaëder; welches am Monte Nero gefunden wurde. Die Diagonalen der Flächen, welche parallel der längeren Diagonale stark gestreift sind, messen sechs, bzw. vier cm; schöne, kleinere, flächenreiche Krystalle

Auszüge. 101

wurden in der Nähe von Franscia, in der Amianthgrube gefunden, welche rechts des Weges liegt, welcher von Franscia nach Val Brutta führt, und genau an dessen Mündung in dieses Tal. Die Magnetitkrystalle erreichen selbst einige Millimeter und sitzen auf dem Dolomit, zusammen mit Aragonit. Verf. unterscheidet Krystalle an welchen {400} und {440} nahezu gleich entwickelt sind, und Krystalle mit oktaëdrischem Habitus. An den ersteren fand er die Formen {400}, {440}, {444}, {344}, {544}, an den anderen {400}, {440}, {444}, {314}, {514}, {514}, 431}, {431}, {431}, {514}, bie zwei Hexakisoktaëder sind neu für das Mineral, das zweite war früher an keinem natürlichen Krystall beobachtet worden.

(434):	(100) =	38°	3' ge	emessen	38°	1931	berechnet
0 0	(440)	43	47	>	13	53	>
:	(444)	24	49	>	25	4	>
(43.9.4):	(400)	33	52	>	34	54	>
:	(440)	10	44	>>	10	55	>
:	(444)	33	10	>	33	15	>
:	(511)	24	26	>	24	21	>

Calcit vom Lanternatale wurde in einer Amianthgrube gesammelt. Verf. unterscheidet: a) prismatische, nach der Hauptaxe stark verlängerte Krystalle, welche die Formen  $\{2\overline{1}\overline{1}\}$ ,  $\{\overline{1}04\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{140\}$  zeigen; die Flächen sind matt, gestreift und krumm; b) kleinere, gut ausgebildete Krystalle, mit einem sehr eigentümlichen prismatisch-rhomboëdrischen Habitus: an ihnen beobachtete Verf. die Formen  $\{2\overline{1}\overline{1}\}$ ,  $\{40\overline{1}\}$ ,  $\{400\}$ ,  $\{41\overline{3}\}$ ,  $\{440\}$ ,  $\{240\}$ ,  $\{20\overline{1}\}$ ,  $\{540\}$ ,  $\{720\}$ .

Epidot vom Torreggiotale wurde am Eingang des Valletta Cassandra, im Torreggiotale, in einem Serpentinpyroxengestein gefunden, welches hier und da, wahrscheinlich am Kontakt mit dem Kalkstein, in einen Hornfels übergeht, welcher vorwiegend aus Epidot nnd Granat besteht. Die Wände der Lithoklasen sind durch zahlreiche Epidotkrystalle bekleidet, welche von Granatkrystallen, Chloritblättchen und Magnetitkörnchen begleitet sind. Die Epidotkrystalle sind nach c prismatisch, und neigen dazu, nach {100} tafelförmig zu werden. Beobachtete Formen: {100}, {110}, {101}, {102}, 201, {809}, {011}, {111}, {011}. Häufig kommen die Kontaktzwillinge mit {100} als Zwillingsehene vor. Die Granatkrystalle zeigen {211} vorherrschend, {111}, und {110}.

Cerussit vom Val Fontana wurde im Quarzit, zusammen mit Bleiglanz gefunden. Kleine Krystalle, welche 2,5 mm Länge erreichen, und entweder im Limonit eingebettet, oder in den Drusen des Quarzit vorkommen. Die ersteren sind Kontaktzwillinge nach {110}, welche aus einem nach {010} tafelförmigen und aus einem zweiten bipyramidalen Individuum bestehen. Die Krystalle der Drusen des Quarzit sind Kontakt- oder Penetrationszwillinge. Beobachtete Formen: {010}, {110}, {021}, {110}. Die Angaben Grattarola's (Processi verb. Soc. Tosc. Science Nat. 1887, 5, 177) sind sehr wahrscheinlich unrichtig.

Pyrit von Monzoni. Sehr merkwürdige Krystalle, welche vom Verf. in der Valletta della Cabasite gesammelt wurden, liegen im spätigen Kalk und sind stark verzerrt. Andere Krystalle, welche in einer Breccie am Kontakt zwischen Kalkstein und Monzonit vorkommen, zeigen nahezu normalen, pentagondodekaëdrischen Habitus. Die häufigsten Formen sind {400}, {240}, {444}, {221}, {421}: seltener ist {754}. An einem Krystall beobachtete Verf. eine gut ausgebildete Fläche eines neuen Pyritoëders {44.40.0}, für welche Verf. folgende Messungen mitteilt:

Der Verf. beschreibt und bildet einige der interessantesten verzerrten Krystalle ab, und macht darauf aufmerksam, daß die verzerrten Pyritkrystalle von Monzoni und von Traversella im spätigen Kalk vorkommen, während der Pyrit von Candoglia und Crevola (Ossolatal), welcher im zuckerkörnigen Dolomit und Kalkstein eingebettet ist, normale Entwicklung seiner Krystalle zeigt, und eventuelle Deformationen nach der Entstehung der Krystalle stattfanden.

Ref.: F. Zambonini.

25. E. Clerici (in Rom): Über die Reibung der Flüssigkeiten, welche zur mechanischen Trennung der Mineralien dienen (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1911 (5a), 20, 4. sem. 45—50).

Die Reibung der schweren Flüssigkeiten, welche bei der mechanischen Trennung der Mineralien Anwendung finden, übt einen bedeutenden Einfluß auf die Vollständigkeit und Einfachheit der Trennungen aus. Verf. hat daher angenäherte Bestimmungen des Reibungskoeffizienten von 16 schweren Flüssigkeiten ausgeführt, und die erhaltenen Resultate nur graphisch durch Kurven wiedergegeben, welche das Verhältnis der Dichte zur Reibung (letztere auf den Wert des Wassers bezogen) zeigen. Die zäheste Flüssigkeit ist die Klein'sche Lösung; die beweglichste ist die von Clerici vorgeschlagene Lösung von Thalliumformiat. Merklich weniger zähe als die Thoulet'sche Lösung ist die Lösung von Thalliumformiat und -malonat, welche selbst bei einer Dichte höher als 4 beweglicher ist, als Klein'sche Lösung vom spez. Gew. 3,35.

Ref.: F. Zambonini.

- 26. A. Serra (in Sassari): Mineralogische Notizen über die Grube von Calabona (Alghero) (Rendiconti R. Accad. Lincei, Rom 4944 (5<sup>a</sup>) 20, 4. sem. 429—432).
- S.-S.Ö. von Alghero (Sardinien), liegt die Calabona genannte Gegend, wo die miocänen Sedimente die trachytischen Gesteine bedecken. Zink- und Manganerze kommen sehr innig gemischt besonders im mittleren Teil des Kalkes vor, aus welchen der Berg Argentera besteht. Verf. beobachtete folgende Mineralien: Smithsonit, Pyrolusit, Calcit, Quarz, Chalcedon, Jaspis, Feuerstein, Pyrit und Ton.

Der Smithsonit kommt gewöhnlich in Krusten vor, welche die Höhlungen der Manganerze bekleiden; selten sind geflochtene Krystalle mit krummen Flächen. Die häufigste Varietät ist weiß, und enthält 3,96%  $CaCo_3$  (eine Analyse ergab: ZnO 63,13 CaO 2,22  $CO_2$  (Diff.) 34,65 Sa=100,00). Eine gelbe Varietät enthält Eisen und sehr wenig Mangan, während eine grüne Abänderung kupferhaltig ist.

Der Pyrolusit bildet erdige, amorphe Massen und kleinere schwarze Massen mit deutlich krystallinischer Struktur mit halbmetallischem Glanz. Dieser krystallinische Pyrolusit besteht aus einer Häufung von Blättchen, und spricht,

nach Verf.s Meinung, zu Gunsten der Existenz eines krystallisierten Pyrolusit, was aber die Analyse nicht bestätigt. Verf. fand: MnO 73,20 FeO 5,38 O (Diff.) 19,19  $H_2O$  2,23 Sa=100,00. Verf. bemerkt, daß MnO+FeO: O=1,14, so daß es nicht unmöglich ist, daß das untersuchte Mineral eine isomorphe Mischung von  $MnO_2$  und  $FeO_2$  darstellt, was aber auf Grund unserer jetzigen Kenntnisse über das vierwertige Eisen schwer annehmbar erscheint. Verf. macht darauf aufmerksam, daß der Wassergehalt der reinsten analysierten Pyrolusite einen nahezu konstanten Wert, nämlich 2% etwa, beträgt. Es handelt sich wahrscheinlich nach Verf. um gelöstes Wasser.

Der Calcit kommt in kleinen, skalenoëdrischen Krystallen  $\{20\overline{1}\}$  vor, welche bisweilen die Flächen von  $\{2\overline{1}\overline{1}\}$  und einigen Rhomboëdern zeigen: Zwillinge nach  $\{444\}$  sind nicht selten. Die anderen Mineralien zeigen nichts Merkwürdiges.

Verf. meint, daß der Pyrolusit aus tiefen Materialien entstanden ist, welche von den Trachyten herstammen; letztere sind tatsächlich in der Nähe der Grube, sowie nördlich und östlich der Punta Argentera stark mineralisiert. Hier und da wurden die Trachyten von kohlensäurehaltigen Gewässern zersetzt, unter Umwandlung der Alkalisilikate in -Carbonate, während die Kieselsäure Quarz, Jaspis und Chalcedon bildet. Aus dem Aluminiumsilikat entstand der Ton, und die löslichen Alkalicarbonate haben zur Bildung des Smithsonit beigetragen.

Ref.: F. Zambonini.

- 27. M. Padoa (in Bologna): Über das Dekacyklen und seine angebliche Eigenschaft, den Graphit aufzulösen (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1911 (5<sup>a</sup>) 20. 1. sem. 345—347).
- J. Ostromysslensky (Journal für prakt. Chemie (2), 76, 268) hatte als wahrscheinlich betrachtet, daß das Dekacyklen ein Lösungsmittel für den Graphit darstellen muß. Verf. hat neue Methoden angegeben, um leichter das Dekacyklen zu erhalten, und hat versucht, Graphite verschiedener Herkunft in ihm aufzulösen; es wurde aber keine Spur Löslichkeit beobachtet. Der Graphit ist also im Dekacyklen ganz unlöslich.

  Ref.: F. Zambonini.

28. G. Bruni und D. Meneghini (in Padua): Bildung von festen Lösungen zwischen Metallen durch Diffusion im festen Zustande (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1911 (5a) 20, 1. sem. 671—674).

Kupfer und Nickel zeigen eine vollständige Mischbarkeit im festen Zustande, und die elektrische Leitfähigkeit der Mischkrystalle vom Wert des reinen Kupfers nimmt schnell ab und zeigt ein nahezu konstantes Minimum für einen Cu-Gehalt von 40-60% um weiter zuzunehmen und den Wert des reinen Nickels zu erreichen. Die Verss. haben die Bildung der Mischkrystalle von Cu und Ni durch Diffusion der zwei Metalle mittels Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit versolgt. Auf einem Nickeldraht wurde elektrolytisch Kupfer gefällt; der so erhaltene Draht enthielt 58,9% Cu, hatte also die Zusammensetzung des Konstantans. Der Draht wurde bei 1000° in einem elektrischen Osen erhitzt, und sein elektrischer Widerstand wurde von Zeit zu Zeit bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind solgende:

				Widers	and:
vor	der	Erhiczun	Z	0,0260	$\mathbf{Ohm}$
nach	2-1	stündiger	Erhitzung	0,0256	э
139	6	•	>	0,0279	>
>	10	>	>	0,0290	>
29	18	>	>	0,0723	>
>	34	*	>	0,1372	>
>	48	>	>	0,1644	2
*	70	>	>	0,1883	>
3	90	>	>	0,1980	3
» (	145	>	9 T T	0,2065	>
» (	35	э	> .	0,2097	>
» ·	157	>	3	0,2105	>

Der äußere Durchmesser des Drahtes maß 0,75 mm. Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß der Widerstand anfangs langsam und dann schneller zunimmt, um dann einen konstanten Wert zu erhalten, welcher mit jenem des Konstantans genau übereinstimmt. Die Verff. haben also bewiesen, daß die zwei Metalle Ni und Cu feste Lösungen durch Diffusion im festen Zustande, bilden können. Diese Versuche haben offenbar ein bedeutendes Interesse nicht nur für die Theorie der festen Lösungen, sondern auch für die Minerogenesis.

Ref.: F. Zambonini.

29. A. Rosati (in Rom): Krystallographische Untersuchung des Kaliump-oxybenzoat  $C_6H_4 < {OH \atop COOK} + 3H_2O$  (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1914
(5) 20, 2. sem. 53—54).

Dargestellt von E. Comanducci e F. Marcello (Gazz. chim. ital. 1903, 32, I). Krystalle aus Wasser.

Rhombisch bipyramidal

a:b:c=0,6471:1:1,7936.

Beobachtete Formen: {004}, {040}, {035}, {065}, {444}, {885}. Die Krystalle sind nach {004} tafelförmig.

	Gemessen:	Berechnet
(001):(035) =	*470 6'	
: (444)	*78 6	
: (065)	65 25	65° 5′
: (885)	79 14	79 47

Spaltbarkeit vollkommen nach {001}, unvollkommen nach {010} und {100}.

Ebene der optischen Axen parallel {010}.

Ref.: F. Zambonini.

30. F. Zambonini (in Turin): Baddeleyit und Pyrrhit vom Monte Somma (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1911 (5°), 20, 2. sem., 129—130). Vorläufige Mitteilung.

In einem sehr zirkonreichen Sanidinit mit Orthit des Monte Somma hat Verf. zwei Mineralien, den Baddeleyit und den Pyrrhit gefunden, welche bis jetzt in Italien niemals beobachtet worden waren. Beide Mineralien sitzen Auszüge. 105

auf den Sanidinkrystallen der Drusen des Sanidinit. Der Baddeleyit kommt in kleinen isolierten Krystallen oder in Büscheln vor; sie sind nach c verlängert und nach {400} sehr tafelförmig. Beobachtete Formen: a {400}, c {004}, m {140}, q {014}, r {104}: letztere ist selten. Sehr häufig sind die Kontaktzwillinge mit Zwillingsaxe die Senkrechte auf {100}; nicht selten jene, an welchen die Zwillingsaxe die Senkrechte auf eine {140}-Fläche. Spaltbarkeit nach {004}, {010} und {110}. Einige Kryställchen sind nahezu farblos, andere dunkelgrün; gewöhnlich sind sie hellgrünlich. Der Pyrrhit bildet kleine isolierte oder in Gruppen vereinigte oktaëdrische Krystalle von rötlich brauner Farbe im auffallenden, dunkelorangegelber Farbe im durchfallenden Licht. Weitere, ausführliche Mitteilungen werden folgen.

31. F. Zambonini (in Turin): Über die Anwendbarkeit des Uran- und Bleigehaltes einiger Mineralien auf die Bestimmung des Alters der sie enthaltenden Gesteine (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1941 (5°) 20, 2. sem. 434—438).

Bekanntlich hat B. B. Boltwood die Hypothese aufgestellt, daß das in den uranhaltigen Mineralien enthaltene Blei ein Umwandlungsprodukt des Urans ist, und R. J. Strutt hat gefunden, daß eine Mol. Blei in 8200 Jahren eine Mol. Uran ersetzen muß, wenn die Hypothese Boltwood's richtig ist Das Alter in Jahren eines Minerals wird durch die Formel  $\frac{Pb}{U}$  8200  $\times$  106 dargestellt, wo Pb und U die jetzigen prozentischen Mengen des Bleis und des Urans bedeuten. Verschiedene Forscher haben die Formel Strutt's angewendet und Holmes hat selbst eine Altersskala für zahlreiche Mineralien und für die verschiedenen geologischen Perioden berechnet. Verf. will nun zeigen, daß die Resultate Holmes' kein Vertrauen verdienen, und ferner daß die Strutt'sche Formel wenigstens zurzeit keine sicheren Schlüsse über das Alter der Mineralien gestatten kann.

Holmes hat das Verhältnis  $\frac{Pb}{U}$  an zahlreichen Mineralien der Syenitpegmatitgänge des Kristianabeckens bestimmt, und daraus das Alter jener, einer silurischen Formation gehörenden Mineralien ermittelt. Verf. bemerkt, daß die Resultate Holmes' nur anscheinend unter einander übereinstimmen, weil das Verhältnis  $\frac{Pb}{U}$  zwischen 0,041 und 0,068 schwankt, was genügt, um eine Differenz zwichen den extremsten Wert von 222 Millionen Jahren zu bewirken. Verf. glaubt, daß es nicht erlaubt ist, Mittelwerte aus so stark verschiedenen Zahlen zu berechnen, und daß die Unsicherheit des Alters der in Rede stehenden Mineralien noch größer sein würde, wenn man noch andere Mineralien in Rechnung bringt.

Die völlige Unbrauchbarkeit der Formel Strutt's wird vom Verf. durch eine kritische Zusammenstellung der besten Analysen der uranhaltigen Mineralien bewiesen, welche in den Granitpegmatitgängen des südlichen Norwegen vorkommen. Das Alter des Euxenit, Blomstrandin, Samarskit, Yttrotantalit, Polykras, Fergusonit und Risörit schwankt zwischen 44 und 17302 Millionen Jahren; aus den hesten Analysen des Uraninit folgen die extremsten Werte 935 und 1533 Millionen Jahren.

Ähnliche Resultate hat Verf. auch für die Mineralien anderer Fundorte erhalten. Das Alter des Nivenit, Mackintoshit, Yttrialit und Fergusonit von Llano Co. (Texas) wechselt von 4369 bis 4264 Millionen Jahren: aus den besten Thorianitanalysen folgen für das Alter Werte, welche zwischen 705 und 2009 Millionen Jahren schwanken.

Der Verf. bemerkt, daß die Ursachen der so verschiedenen Resultate, welche die Formel Strutt's liefert, zum Teil in der Formel selbst, zum Teil in den angewandten Mineralien, zum Teil aber in dem Wesen der Methode selbst zu suchen sind.

Um mit der Strutt'schen Formel richtige Resultate zu erhalten, ist es nötig, das Verhältnis  $\frac{Pb}{U}$  sehr genau zu bestimmen, weil eine Differenz einer Einheit der zweiten Dezimalstelle eine solche von 82 Millionen Jahren im Alter des Minerals bedingt. Wenn man, um eine größere Exaktheit zu erreichen, bedeutende Substanzmengen analysiert, so wird es immer schwieriger, das Material für die Analyse wirklich rein herzustellen.

Was die Natur der untersuchten Mineralien betrifft, so ist zu bemerken, daß die Strutt'sche Formel auf Mineralien anzuwenden ist, welche seit ihrer Bildung keine anderen Veränderungen in ihrer Zusammensetzung erlitten haben, als jene, welche von den Atomumwandlungen herrühren. Nun gehören die meisten blei- und uranhaltigen Mineralien der alten Eruptivgesteine zu den metamiktischen Mineralien, welche nach ihrer Bildung einer sehr merkwürdigen Zustandsänderung unterworfen wurden; sie sind amorph geworden, und sie haben sehr beträchtliche Wassermengen aufgenommen.

Endlich bemerkt Verf., daß die Formel von Strutt nur dann anwendbar ist, wenn der Bleigehalt eines Minerals nur aus dem Zerfall des Urans herrührt. Nun hat Holmes an den Mineralien des Kristianabeckens festgestellt, daß das Verhältnis  $\frac{Pb}{U}$  mit wenigen Ausnahmen mit abnehmendem Urangehalt zunimmt. Diese Erscheinung zeigt mit Sicherheit, daß der Bleigehalt nicht vollkommen von dem Uranzerfall stammt, und Verf. zeigt, daß sie allgemeiner Natur ist. Im Großen und Ganzen hat das Verhältnis  $\frac{Pb}{U}$  seine kleinsten Werte an den an Uran reicheren Mineralien, ohne daß eine einfache Beziehung zwischen U-Gehalt und den  $\frac{Pb}{U}$ -Werten besteht. Den Bleigehalt des Magmas beeinflußt also sicher die Zusammensetzung der uran- und bleihaltigen Mineralien, was die theoretischen Grundlagen der Strutt'schen Formel berührt, welche uns daher, wenigstens ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, nicht gestatten kann, das Alter der Mineralien und Gesteine des Erdinnern zu bestimmen.

Ref.: F. Zambonini.

32. F. Millosevich (in Florenz): Neue Formen des elbaner Berylls (Rendiconti R. Accad. Lincei, Rom 1911 (5°a), 20, 2. sem. 138—144).

Verf. beschreibt kurz einige Beryllkrystalle der Elbaner Sammlungen des mineralogischen Instituts zu Florenz, welche für die Lokalität oder für das Mineral überhaupt neue Formen gezeigt haben. Die vom Verf. beobachteten Kombinationen sind folgende:

```
{1070}, {1071}, {0001}, {1121}, {3255}**, {8191}**
4.
                      \{10\overline{1}1\}, \{0001\}, \{11\overline{2}1\}, \{5.5.\overline{10}.7\}^*, \{31\overline{4}1\}, \{54\overline{9}9\}^{**}
       {1070},
2.
       \{40\bar{4}0\},
                      {1011}, {0001},
                                                    \{11\overline{2}1\}, \{54\overline{9}9\}**
3.
                                                     {1121}, {1122}, {1.0.7.12}, {1.0.7.14}**
{1073}**
4.
       \{10\bar{1}0\},
                      {1011},
                                      {0001},
       {1070},
                      {4071},
                                      {0001},
5.
                                                     \{11\overline{2}1\}, \{1.1.\overline{2}.10\}**?  (unsicher)
       \{10\overline{1}0\},
                                      {0001},
                      {1011},
6.
       \{10\overline{1}0\}, \{10\overline{1}1\}, \{0001\}, \{11\overline{2}1\}, \{11\overline{2}2\}, \{44\overline{8}9\}^{**} \{10\overline{1}0\}, \{0001\}, \{11\overline{2}1\}, \{33\overline{6}5\}^{**}.
7.
8.
```

Die mit einem Sternchen versehenen Formen sind für die Lokalität, die mit zwei Sternchen versehenen für den Beryll überhaupt neu. Sie kommen alle mit untergeordneten Flächen, welche meist, mit Ausnahme der unsicheren {1.1.\overline{2}.10}, gute Messungen geliefert haben. Die sieben ersten Krystalle hatten den gewöhnlichen, prismatischen Habitus, mit {10\overline{1}1} und {0001} unter den Endflächen vorwiegend; auch Krystall 8 war prismatisch, aber ohne Bipyramiden erster Ordnung. Die vom Verf. für die neuen Formen gemessenen Winkel sind folgende:

	demo	essen:		chnet:
			Koksc	harow)
$(10\overline{1}1):(32\overline{5}5) =$	110	20'	14°	30'
$(32\overline{5}5):(23\overline{5}5)$	6	40	5	54
(1070): (8191)	12	441	12	511
$(10\overline{1}1):(54\overline{9}9)$	12	53	12	49
$(54\overline{9}9): (45\overline{9}9)$	3	7 (an einem Krystall)	3	16
	3	6 (an einem anderen Krystall)		
$(41\overline{2}1):(5.5.\overline{1}\overline{0}.7)$	9	32	9	271
$(0001):(1.0.\overline{1}.14)$	2	4.7	2	24
: (1073)	44	0	40	52
: (1.1.2.10)	6	12 (bestes Reflex)	5	42
, i	5	20 (zentraler Teil des Reflexzuges)		
: (4489)	23	53	23	55
: (33 <u>6</u> 5)	30	59	31	5

Ref.: F. Zambonini.

33. A. Rosati (in Rom): Vorläufige krystallographische Beobachtungen am Ceriumselenat-Tetrahydrat (Rendiconti R. Accad. Lincei, Rom 1911(5<sup>a</sup>), 20, 2. sem., 149—150). Dargestellt von M. Cingolani (Gazz. chim. ital., 88, 1).

Rhombisch. a:b = 0.5834:1.

Beobachtete Formen: {001}, {010}, {410}. Kleine, farblose, glänzende Kryställchen.

Gemessen: Berechnet:

$$(110): (1\overline{1}0) = *68^{\circ}42'$$
 —  $55^{\circ}39'$ 

Spitze Mittellinie senkrecht zu {100}; optische Axenebene {010}. 2E groß.

Ref.: F. Zambonini.

34. U. Panichi (in Sessa Aurunca): Über den Topas der Insel Elba (Rendiconti R. Accad. Lincei, Rom 1911(5°), 20, 2. sem. 279—283).

Die farblosen, durchsichtigen vom Verf. untersuchten Topaskrystalle wurden im Granit, wenige Schritte oberhalb Graziano gefunden. Einige Krystalle sind nach [004] verlängert andere dagegen nach  $\{004\}$  tafelförmig. Beobachtete Formen:  $a\{400\}$ ,  $b\{040\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $M\{440\}$ ,  $l\{420\}$ ,  $\mu\{450\}$ ,  $\{230\}$ ,  $d\{104\}$ ,  $h\{403\}$ ,  $f\{044\}$ ,  $\eta\{024\}$ ,  $\beta\{042\}$ ,  $o\{444\}$ ,  $u\{442\}$ ,  $i\{443\}$ ,  $\{44.8.40\}$ . Letztere ist neu.

Gemessen: Berechnet:
$$(11.8.10): (111) = \begin{array}{ccc} & & & & & & \\ 6^{\circ}10' & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\$$

Die Rechnungen beziehen sich auf das Axenverhältnis

$$a:b:c=0,53016:1:0,95215,$$

welches Verf. aus seinen besten Messungen hergeleitet hat. Wahrscheinlich ist der Elbaner Topas fluorärmer als der von v. Kokscharow gemessene aus dem Ural, wie es aus dem Vergleich der Axenverhältnisse hervorgeht. An einem nach  $\{004\}$  tafelförmigen Krystall fand Verf. für den optischen Axenwinkel im Wasser  $80^{\circ}$  50' (Na-Licht) bei  $45^{\circ}$ ; daraus folgt  $2V_{Na}$   $64^{\circ}$  36' auf Grund des von Rudberg für  $\beta_{Na}$  gegebenen Wertes. Ref.: F. Zambonini.

35. U.-Panichi (in Sessa Aurunca): Über das Mineralvorkommen von Tiriolo (Provinz Catanzaro) (Rendiconti R. Accad. Lincei, Rom 1911(5<sup>a</sup>), 20, 2. sem. 421—424; 518—523).

Der Verf. beschreibt sorgfältig das bekannte Mineralvorkommen von Tiriolo (s. diese Zeitschr. 4, 386), an welchem er die folgenden, bis jetzt noch nicht erwähnten Mineralien gefunden hat: Mesolit, Prehnit, Brandisit, Fassait.

Nahe bei Tiriolo, in der Lokalität Donna Angelica kommt ein metamorphosierter Kalkstein vor, welches die bekannten Mineralien enthält. Verf. unterscheidet vier Teile:

- a) Eine mächtige Masse von spaltigem, bläulichem Kalkspat, in welchem Pyrit (in Würfeln, selten in Pyritoëdern), Kupferkies und Bornit, hier und da von Malachit bedeckt, Zinkblende und wahrscheinlich auch Tetraedrit zerstreut sind.
- b) Eine große Idokrasmasse, welche Zinkspinell, Mesolit, Prehnit, Brandisit, Epidot und Fassait enthält. Der Idokras ist grün, grau, bläulich und kommt in guten Krystallen vor, an welchen Verf. die Formen {001}, {100}, {140}, {240}, {340}, {404}, {414}, {214}, {341}, {221}, {334}, {312} beobachtet hat. Der Mesolit wurde vom Verf. in den weißen, zersetzten, spinellhaltigen Teilen der Idokrasmasse gefunden: sie bildet radialfaserige Kegel und fächerförmige Büschel, welche selbst 3—4 cm Länge erreichen. Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{cccc} SiO_2 & 45,08 \\ Al_2O_3 & 24,86 \\ CaO & 8,76 \\ Na_2O & 6,02 \\ H_2O & 14,25 \\ \hline & 98,97 \end{array}$$

Der Prehnit findet sich in der Nähe des Epidot, als kleine, dichte, weiße etwas grünliche Substanz; hier und da bildet er auch kleine, warzenförmige Massen. Einige sehr kleine Kryställchen zeigen die Formen {004}, {040}, {140}. Der Brandisit kommt in weißen, weißlichen oder grünlichen, seltener grünen blättrigen Aggregaten vor, welche folgende Zusammensetzung besitzen:

$SiO_2$ $Al_2O_3$ $Fe_2O_3$ $MgO$ $CaO$ Glühverlust	22,83 43,20 5,38 21,78 2,53 3,29	(FeO	nicht	bestimmt)
GIUIIYCIIUSU	99.01			

Die dünnen Blättchen bleiben zwischen gekreuzten Nicols nahezu ohne Einwirkung. Nach Verf. handelt es sich um einen etwas zersetzten Brandisit.

nuseuge.

Am Kontakt zwischen dem spätigen Kalkspat und dem umgewandelten Idokras fand Verf. grüne, stark veränderte, sehr zerbrechliche Fassaitkrystalle, welche Neviani als Epidot beschrieben hatte. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {021}, {221}, {111}, {331}. Häufig sind die Zwillinge mit {100} als Zwillingsebene.

- c) Eine Granatmasse, welche nur wenige Glimmerblättchen enthält.
- d) Eine Masse eines weißen Gesteins, welches aus sehr kleinen weißlichen, gelblichen oder nahezu farblosen Granatkrystallen besteht, welche hauptsächlich durch Calcit zementiert sind. In diesem Gesteine sind Spinellkrystalle eingebettet, welche häufig verändert, und von einem grauen Überzug (Smithsonit?) bedeckt sind; manchmal sind sie in sehr kleinen Schuppen mit chloritischem Aussehen umgewandelt.

Ref.: F. Zambonini.

36. U. Panichi (in Sessa Aurunca): Molybdänglanz und andere Mineralien von Bivongi und Pazzano (Provinz Reggio Calabria) (Rendiconti R. Accad. Lincei, Rom 1911(5°a), 20, 2. sem. 654—658).

In der Umgebung von Bivongi kommt Molybdänglanz an verschiedenen Stellen vor. Verf. hat selbst 5 cm breite hexagonale Tafeln von Molybdänglanz auch in einem Quarzgang gefunden, welcher den Biotitgranit am Bächlein Giolli (Nebenfluß des Sturmbaches Liglia) durchschneidet. Die Molybdänglanzblättchen sind innig mit Glimmerblättchen gemengt<sup>1</sup>). Aus annähernden Messungen schließt Verf. auf die Anwesenheit der zwei Bipyramiden {4074} und {4072}. Der Verf. hat gelbliche Krusten gefunden, welche den von Spica als Urantrimolybdat beschriebenen sehr ähnlich sind; nach Verf. besitzen sie aber eine sehr schwache Radioaktivität, was mit dem Befund Spica's nicht übereinstimmt.

Verf. hat Bleiglanz am Argentera und an der Costa del Medico, in der Nähe des Monte Campanaro, in einem Barytgang gefunden. Am ersteren Fundort ist der Bleiglanz von Fluorit, in meist farblosen oder weißlichen Würfeln, Kupferkies, Bornit, Malachit, Azurit und Pyrit, begleitet. Zusammen mit dem Bleiglanz vom Monte Campanaro hat Verf. keinen Bleiglanz, wohl aber den Anglesit in kleinen, meist farblosen, bisweilen schwärzlichbraunen Krystallen mit den Formen {100}, {110}, {011}, {102}, {111}, {324} beobachtet.

Verf. erwähnt endlich einen schönen Pyritgang im Biotitgranit in der Nähe von Rumboli, oberhalb der Acque Sante.

Ref.: F. Zambonini.

<sup>4)</sup> Für weitere Notizen über den Molybdänglanz und den Glimmer eines sehr nahestehenden Vorkommens, siehe Spica, Gazz. chimica ital. 1894, 24, 97.

37. A. Rosati (in Rom): Krystallographische Untersuchung des p-Tolylisosuccinaminsäureäthylesters  $C_{13}H_{17}O_3N$  (Rendiconti R. Accad. Lincei, Rom 1914 (5°2), 20, 2. sem. 921—922). Dargestellt von E. Comanducci und R. Lobello (Gazz. chim. ital. 1905, 35, II, 313). Schmelzpunkt 85—87°. Krystalle aus Alkohol.

Monoklin. a:b:c=3,4327:1:1,4716;  $\beta=111^{\circ}11'$ .

Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {711}. Die Krystalle sind nach {001} tafelförmig.

	Geme	essen:	Berechnet:
(400): (004	$) = *68^{\circ}$	49'	
: (447	*65	50	
$(00\overline{4}):(14\overline{4})$	*70	4.4	photos and the same of the sam
(440): (400	50	58	51° 7½'
(110):(004)	) 76	54	76 53 <del>1</del>

Vollkommene Spaltbarkeit parallel {001}. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig; durch {001} tritt eine optische Axe aus. Ref.: F. Zambonini.

38. G. Bruni und D. Meneghini (in Padua): Bildung fester Lösungen durch Diffusion im festen Zustande (Rendiconti R. Accad. Lincei, Rom 4944(5°), 20, 2. sem. 927—934).

In Fortsetzung früherer Untersuchungen (man siehe Ref. Nr. 28), haben die Verff. die Bildung fester Lösungen durch Diffusion im festen Zustande an den zwei Paaren Gold-Kupfer und Gold-Silber studiert.

Ein Golddraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm wurde mit elektrolytischem Kupfer bedeckt, bis der äußere Durchmesser 0,8 mm erreicht hatte (Goldgehalt 52,5%). Nach 96-stündiger Erhitzung bei 800° ist die Diffusion vollständig, wie es aus den Bestimmungen des elektrischen Widerstandes hervorgeht. Der mit elektrolytischem Silber bedeckte Golddraht (Ag-Gehalt 62,8%) wurde bei 900° erhitzt; nach 440 Stunden war die Diffusion vollkommen.

Eine Zunahme der Kontaktobersläche zwischen den zwei Metallen beschleunigt sehr bedeutend die Diffusion. An einem Draht, welcher aus sehr dünnen, abwechselnden Schichten von Kupfer und Nickel bestand, haben die Verst. beobachtet, daß die elektrische Leitfähigkeit des Konstantan schon nach einer zweistundigen Erhitzung erreicht wird. Die Diffusion findet mit merklicher Geschwindigkeit selbst bei 500° statt.

39. W. W. Nikitin (in St. Petersburg): Einige neue Apparate und Methoden der universal-optischen Untersuchung (Annales de l'Institut des mines à St. Pétersburg. Vol. I, 43—51).

Das Wesentlichste, was in diesem Aufsatze enthalten ist, wurde in den kürzeren Originalmitteilungen in dieser Zeitschr. in den Notizen »Drehbarer Kompensator für Mikroskope « (47, 378) und »Halbsphäroid zur graphischen Lösung bei Anwendung der Universalmethode « (ebenda, 379) wiedergegeben. Ref.: E. v. Fedorow.

40. E. v. Fedorow (in St. Petersburg): Ableitung einer der Grundformeln der Symmetrielehre (Ebenda 79-80).

Auf Grund der beiden bekannten Formeln:

1. (Bravais') 
$$S-1 = P(p-1) + Q(q-1) + R(r-1)$$
 und 2. (Curie's)  $2S = Pp + Qq + Rr$ ,

Auszüge. 111

wo S die Symmetriegröße bezeichnet, wenn die Symmetrieart durch die Anzahl P der p-zähligen Symmetrieaxen, die Anzahl Q der q-zähligen Symmetrieaxen und R der r-zähligen Symmetrieaxen bestimmt wird, wird direkt die dritte Grundformel der Symmetrielehre

3. 
$$S = 2(P + Q + R - 1) = 2(\Sigma - 1)$$
,

abgeleitet, wo also S die Gesamtanzahl der Symmetrieaxen bedeutet.

Dabei wird gemeint, daß wenigstens zwei Axen, z. B. p und q, gegeben sind, woraus sich alle übrigen Axen ableiten lassen, von denen die Axen p in der Anzahl P, und die Axen q in der Anzahl Q als die gleichen auftreten; aus jedem Paar der Axen p und q werden die Axen r in der Anzahl R abgeleitet als die resultierenden.

Falls aber nur eine einzige Axe p angegeben wird, so gibt es natürlich keine resultierenden Axen und die Formel 3. verliert ihre Gültigkeit. In diesem Falle ist S = p, d. h. die Symmetriegröße wird der Zähligkeit der Axe gleich. Sind noch irgendwelche Elemente der direkten (Spiegel-) Symmetrie vorhanden (etwa Symmetrieebenen bzw. Inversionszentrum), so muß S verdoppelt werden.

Herr A. Boldyrew, welchem der Verf. den Inhalt dieses Satzes mitteilte, gab demselben einen anderen Beweis, welcher sich auf einige Formeln der »Elemente der Gestaltenlehre« des Verf.s (diese Zeitschr. 17, 640) stützt.

Ref.: E. v. Fedorow.

41. D. N. Artemjew (in St. Petersburg): Über Wachstum der Krystalle. die in Form von Kugeln ausgeschnitten sind (Annales de l'Institut des mines à St. Pétersbourg. Vol. I, 83-84). (Vgl. Auszug auf S. 470 des folgenden Heftes.)

Dieses Thema wurde dem Verf. von dem Referenten gegeben, nachdem von dem letzteren experimentell bewiesen wurde, daß die Löslichkeit eines Krystalles in verschiedenen Richtungen verschieden ist, und zwar die wichtigsten Komplexslächen sich durch die maximale, und die irrationalen Flächen durch die minimale Löslichkeit auszeichnen (vgl. das folgende Referat). Daraus müßte der Schluß gezogen werden, daß eine Krystallkugel in den ersten Stadien der Krystallisation sich mit der maximalen Anzahl von neu entstehenden Flächen bedecken wird.

Herr Artemiew hat zuerst eine Kugel aus einem Mischkrystall von Chromund von Aluminiumkaliumalaun dargestellt und in die gesättigte Lösung von Chromalaun an einem Faden bei 18-20° C aufgehängt. Nach Verlauf von 10 Minuten ist eine Anzahl gut reflektierender Flächen entstanden, welche bei der Messung am Universalgoniometer sich als die Formen {110}, {100} und {111} erwiesen. Außerdem wurde ein heller Streifen zwischen den Polen {110} und {144} ersichtlich mit nicht sehr deutlichem Reflex von {224}. Nach Verlauf von 25 Minuten gaben die ersten Formen hellere Reflexe, während der Reflex von {221} nicht mehr sichtbar wurde.

Es wurden Kugeln (eigentlich Halbkugeln, welche auf Glashalbkugeln aufgeklebt wurden) vom Durchmesser 5 mm und 45 mm hergestellt, und die Resultate waren wesentlich dieselben. Nach Verlauf von zehn Stunden wurden noch dieselben Formen beobachtet, indem die ganze Kugel treppenförmig durch die diesen Formen parallelen Flächen bedeckt wurde.

Die Krystallisation einer Kugel des gewöhnlichen Kalialauns ergab nach dem Verlauf von zwei Stunden sämtliche Formen erster und zweiter Periode d. h. {100}, {110}, {111}, {210}, {211}, {221}, außerdem {321} mit guten Reflexen.

Ref.: E. v. Fedorow.

42. E. v. Fedorow (in St. Petersburg): Die Experimente, durch welche die Verschiedenheit in der Löslichkeit festgestellt wird (Annales de l'Institut des mines à St. Petersburg. Vol. I, 81).

Schon früher hat der Verf. Versuche angestellt mit ringförmig geschnittenen Krystallplättchen, welche mit der gesättigten Lösung in Kontakt gebracht wurden, wobei alles mit Deckgläschen bedeckt und monatelang erhalten wurde. Die äußeren ebenso wie die inneren kreisförmigen Ränder wurden allmählich durch tangentiale Gerade ersetzt, welche den wichtigsten Zonenaxen entsprechen. (Observations et expériences sur la genèse des cristaux (russ.) in Bull. acad. imp. St. Pétersb. 4904 (5), 15, 549—534; diese Zeitschr. 39, 603.)

Wenn aber die Löslichkeit für die wichtigsten Komplexslächen die maximale und die der irrationalen Flächen die minimale ist, so ist zu erwarten, daß im Kontakt der wichtigsten Fläche mit einer irrationalen (polierten) Fläche die dünne Schicht der sogenannten gesättigten Lösung folgender dynamischer Vorgang statthaben muß: die Krystallisation der letzteren und die Auslösung der ersteren. Und nun ist in dieser Arbeit eine Reihe solcher Experimente beschrieben.

Der erste Versuch wurde mit dem Steinsalz angestellt. Es wurde eine dreieckige irrationale Fläche poliert, für welche die Messung die Annäherung an (624) ergab und auf die kubische Spaltfläche angelegt, wobei ein Tropfen der gesättigten Lösung die Kontaktschicht bildete. Nach Verlauf von acht Minuten sah man die polierte Fläche durch eine sehr dünne matte Schicht bedeckt, während auf der Spaltfläche ein dreiecksförmiger Abdruck gelöst wurde (dabei war es ersichtlich, daß auch die Spaltflächen des anliegenden Krystalles an den Rändern etwas gelöst wurden).

In dem zweiten Versuch wurde Steinsalz verstaubt und auf das Objektglas dieser Staub mit einem runden Deckgläschen in Kontakt gebracht; am Rande dieses Gläschens wurde ein Tropfen von gesättigter Lösung derselben Substanz durch die hexaëdrische Spaltfläche des Steinsalzes bedeckt. Es erwies sich, daß im Kontakt mit der den Staub enthaltenden Lösung die Spaltfläche sich auflöst, sodaß der runde Rand des Deckgläschens sehr deutlich (aber nicht scharf) hervortritt, weil in diesem Teile der Lösung die letzte nicht verdünnt war 1). Andere Versuche stimmen mit diesen Resultaten überein.

<sup>4)</sup> Dieser Versuch ist eigentlich in der Arbeit »Verschiedene Löslichkeit der Krystallflächen, wie sie im Mineralreich auftritt« (ebenda, 460—463) beschrieben und in dem Referate von Herrn Sustschinsky (diese Zeitschr. 51, 296) nicht wiedergegeben.

# VIII. Über die Becke-Wright'sche Streitfrage.

Von

V. Souza-Brandão in Lissabon.

(Mit 4 Textfiguren.)

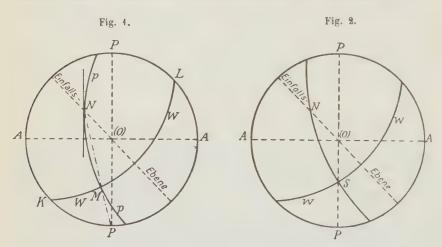
In dem III. Bande (Jahrgang 1913) der von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft herausgegebenen »Fortschritte der Mineralogie, Krystallographie und Petrographie« hat Herr P. Kaemmerer einen sehr interessanten Aufsatz veröffentlicht¹), in welchem dieser Herr u. a. die komplizierten Aufgaben der Bestimmung der Polarisationsebenen der beiden aus einer Krystallplatte austretenden, zusammengehörigen, d. h. von derselben auffallenden (ebenen) Welle erzeugten Wellen berührt. Er vermochte aber den Kernpunkt der Frage, worüber die Meinungen von Becke und Wright auseinandergehen, nicht klarzulegen, womit keineswegs behauptet wird, daß Herr Kaemmerer desselben sich nicht wohl bewußt war.

Bekanntlich handelt es sich bei diesem Streit um die Entscheidung, ob die Polarisationsrichtung einer sich in einer Platte eines zweiaxigen Krystalles fortpflanzenden ebenen Lichtwelle, deren repräsentativer Punkt (Pol) in der Brennebene des Beobachtungsobjektives zur Hauptisogyre gehört und damit senkrecht auf der Polarisationsebene des Analysators polarisiert ist, — dem Durchschnitt der Wellenebene mit der Polarisationsebene des Polarisators parallel läuft (Wright'sche Auffassung), oder durch die Projektion der Polarisationsrichtung des Polarisators auf die Wellenebene, von der Wellennormale aus, gegeben wird (Becke'sche Behauptung).

Durch Wiedergabe der Fig. 3 und 4 des Artikels Kaemmerers werden diese Verhältnisse am besten erläutert. In beiliegender Fig. 4 (Fig. 3 Kaemmerers) ist die Becke'sche Konstruktion dargestellt, während Fig. 2

<sup>4)</sup> Über die Bestimmung des Winkels der optischen Axen eines inaktiven, durchsichtigen Krystalles mit Hilfe des Polarisationsmikroskops für konvergentes Licht; l. c. 4943, S. 444-458.

Fig. 4 Kaemmerers) die Wright'sche vor Augen führt. Wir ziehen zunächst erstere in Betracht. Sie soll die ebene Lichtwelle innerhalb der Krystallplatte (nicht etwa deren Abbildung durch das Objektiv) und die begleitenden bzw. maßgebenden Richtungen, aus denen ihre Polarisationsrichtung durch Konstruktion ermittelt wird, in stereographischer Projektion zur Anschauung bringen. Der Punkt N, der sphärische Schnitt der Normalen der in Betracht kommenden Welle und nicht etwa der repräsentative Punkt N' dieser Welle in der Objektivbrennebene wird bestimmt: 4. durch



das Azimuth der Einfallsebene gegen die Polarisationsebenen (Ebenen der Großkreise) PP und AA der Nikols, welches wieder durch das Azimuth des Punktes N des Interferenzbildes gegen die Projektionen der letzteren auf die Objektivbrennebene gegeben ist; 2. durch den Bogen  $\widehat{N(O)}$ , vom oberen Pol (O) des Grundkreises aus gezählt, welcher Bogen nach dem Abbe'schen Sinussatze aus der Beziehung

$$\alpha\,\sin\,\widehat{N(O)} = \frac{\overline{O'N'}}{f\cdot}$$

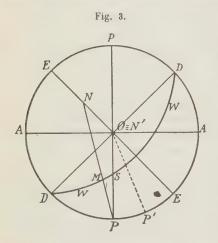
berechnet wird, wo  $\alpha$  den Brechungsindex der Welle N, O' den dioptrischen Mittelpunkt der Objektivbrennebene und f die Objektivbrennweite bedeutet. WW, der Äquatorialkreis zum Punkt N, stellt ersichtlich den sphärischen Schnitt der Wellenebene dar. Die Polarisationsrichtung der Welle N wird dann dadurch erhalten, daß man durch den Kugelpunkt N eine Parallele zu PP zieht, welche die Polarisationsrichtung am konjugierten Punkte N' des Interferenzbildes darstellt, und den diese Gerade in N tangierenden Großkreis pp zeichnet. Der Schnittpunkt M letzteren Großkreises mit dem Wellenkreis WW ist der Kugelschnitt der gesuchten Polarisationsrichtung der Welle N.

Diese Bestimmungsart, wenn auch bequem und rasch zum vorgesteckten Ziele führend, scheint indessen dem Verfasser nicht ganz korrekt. Wenn N ein Punkt der stereographischen Projektion des sphärischen Schnittes reiner Richtungen und Ebenenlagen innerhalb der Krystallplatte, und zwar der sphärische Schnitt der betrachteten Wellennormale selbst ist, darf man ihn nicht zugleich als den Punkt N' des Interferenzbildes behandeln, wie es stillschweigend damit angenommen wird, daß man durch N die auf der Polarisationsebene AA des Analysators senkrecht stehende Polarisationsrichtung des Interferenzpoles N' zieht und mit deren Hilfe die Bestimmung der Wellenpolarisationsrichtung weiterführt. Natürlich soll jede zweckdienliche Konstruktion erlaubt sein und man hat insbesondere gegen die oben besprochene in praktischer Hinsicht nichts einzuwenden, wenn sie auch ein Absurdum in geometrischer Beziehung bedeutet. Solche Konstruktionen haben aber manchmal, wie eben diese, den Nachteil, die Schlußfolgerung zu verdecken, welche zum Endergebnis führt. Deshalb zöge Verfasser folgende Konstruktion der früheren vor.

Wie vorhin gesagt, ist die stereographische Projektion allein fähig, Richtungen (allgemeine) und Ebenenlagen, dagegen keine individuellen Geraden und Ebenen in sich aufzunehmen. Wenn man also in obige stereographische Projektion die der dioptrischen Axe des Objektives parallelen, somit unter sich parallelen Strahlen zur Darstellung bringen will, welche die Axe der dünnen Strahlenbündel des hinteren Objektivraumes sind, die mit den auf die kleine Vorderfläche des Objektives fallenden Strahlenzylindern verschiedener Neigung konjugiert sind und das Interferenzbild in der Objektivbrennebene hervorbringen 1), hat man den oberen Pol des Grundkreises als deren gemeinschaftlichen sphärischen Schnitt und Projektion anzusehen, ohne daß es irgendwie möglich sei, hier die verschiedenen Punkte N' des Interferenzbildes getrennt zur Darstellung zu bringen. Die Daten für die nun auszuführende Konstruktion sind hiernach (Fig. 3) die Polarisationsrichtungen PP und AA der Nicols'schen, die Einfallsebene EE der Welle N, bzw. deren Normale DD und der obere Pol O des Grundkreises, als Repräsentant sämtlicher Punkte des Interferenzbildes in der hinteren Objektivbrennebene oder genauer der Axen sämtlicher dünnen Strahlenbündel des hinteren Objektivraumes. Hierzu kommt der in der genannten Brennebene selbst mikrometrisch gemessene oder darauf reduzierte Abstand  $\overline{O'N'}$  des gewählten Punktes N' der Hauptisogyre vom dioptrischen Mittelpunkt O'der Brennebene hinzu. Um den senkrecht unter O liegenden Mittelpunkt

<sup>4)</sup> Man darf in erster Annäherung diese dünnen Strahlenbündel durch ihre der dioptrischen Axe des Objektives parallelen Axen vertreten denken, welche letzteren dann die Objektivbrennebene in den Punkten des Interferenzbildes durchstoßen, die durch jene Strahlenbündel erzeugt werden.

des Grundkreises ist die Ebene des letzteren, also die Projektionsebene, welche sämtliche zur dioptrischen Axe des Objektives normale Wellenebenen vertritt, mit den Polarisationsrichtungen aller in O vereinigten Punkte des Interferenzbildes erfüllt, worunter die Gerade PP, die Polarisationsrichtung des Polarisators, welche diejenige aller Punkte der Hauptisogyre, somit auch



 ${\tt des\ herangezogenen\ Punktes\ } N'\ {\tt vertritt}.$ 

Aus den angeführten Beobachtungsdaten erhält man zunächst die mit N' konjugierte Welle N im Krystall, indem man O um DD um den Winkel (siehe vorige Gleichung)

$$\widehat{NO} = \operatorname{arc}\left(\sin = \frac{\overline{O'N'}}{\alpha \cdot f}\right)$$

nach derjenigen Seite dreht, nach welcher sich N' in der Objektivbrennebene befindet, und es handelt sich in der Folge darum, die Polarisationsrichtung dieser Welle zu ermitteln. Damit gelangen wir in den eigentlichen Gegenstand der Streitfrage.

Herr Kaemmerer löst sie, von der Annahme ausgehend, daß die Polarisationsrichtung jedes Punktes des Interferenzbildes aus derjenigen der mit ihm konjugierten Welle im Krystall durch dieselbe Drehung um die Normale der bezüglichen Einfallsebene hervorgeht, welche zugleich die Wellennormale in die zur dioptrischen Axe des Objektives parallele Lage, d. h. in die Axe des dünnen Bündels, überführt, das den Interferenzpunkt zum Vereinigungspunkt hat. Wenden wir diese (Becke'sche) Methode an, so gelangt der Pol P der Polarisationsrichtung des Interferenzpunktes N' durch eine Drehung vom Betrage  $\widehat{ON}$  um DD nach dem Punkt M des Wellenkreises WW, welcher von D gleichen sphärischen Abstand wie P hat, da dieser Wellenkreis weiter nichts ist als der um den Winkel (ON) gedrehte Grundkreis selbst. Weil N der Pol von WW ist, werden die Bogen letzteren Kreises dadurch gemessen, daß sie von N aus geradlinig auf den Grundkreis projiziert werden. Die Gerade NP schneidet somit WW in einem Punkte M, für welchen  $\widehat{DM} = \widehat{DP}$  und der Pol der nach der Becke'schen Methode konstruierten Polarisationsrichtung der Welle N ist. Das ist ersichtlich der Punkt, zu welchem Herr Kaemmerer durch seine Konstruktion gelangt.

Die hier zugrunde gelegte Annahme über die Form des Überganges der Polarisationsrichtung der Welle N im Krystall in diejenige der zugehörigen Welle mit dem Zentrum im Punkte N' der Objektivbrennebene ist aber, soviel ich aus der Lektüre des zitierten Artikels entnehmen konnte, durch

nichts Experimentelles oder Theoretisches auferlegt, trotzdem Herr Kaemmerer sich auf die einschlägigen Arbeiten über die Polarisationsazimuthe der aus einer Krystallgrenzebene emergierenden Wellen beruft; das ist eben nur eine naheliegende Annahme. Ebensonahe liegt aber auch die Annahme, daß die Polarisationsebene der Wellen N' (wir wollen sie aus Einfachheit so nennen) einfach durch Projektion der Polarisationsrichtung der konjugierten Wellen N (im Krystall) aus der dioptrischen Axe des Objektives bzw. Plattennormale erhalten wird, sodaß umgekehrt die Polarisationsrichtung einer Welle N im Krystall die Schnittgerade der Polarisationsebene von N' (Ebene des Großkreises PP) durch die Wellenebene (Großkreisebene) WW ist. Hieraus ergibt sich unmittelbar die Wright'sche Konstruktion, wonach S. der Schnittpunkt der Großkreise PP und WW, den Pol dieser Polarisationsrichtung, und der Großkreis durch N und S den sphärischen Schnitt der bezüglichen Polarisationsebene (ebenso wie der Großkreis durch N und M den sphärischen Schnitt der Becke'schen Polarisationsebene) darstellt. Durch seine besondere Annahme hatte Herr Kaemmerer im voraus die Frage zugunsten der Becke'schen Auffassung gelöst, konnte daher zu keinem anderen Schluß gelangen als dem, daß die Becke'sche Konstruktion richtig, die Wright'sche dagegen falsch sei.

Höchstwahrscheinlich sind beide Methoden fehlerhaft. Aber sie führen in gleicher Weise zu Resultaten, welche dank des sonstigen verhältnismäßig großen Fehlers der Messungen unter dem Mikroskop, zumal bei Anwendung konvergenten Lichtes bzw. von Interferenzbildern, sie völlig annehmbar erscheinen lassen. Welche von beiden sich von der Wirklichkeit am meisten entfernt, dürfte derzeit kaum anzugeben sein.

Verfasser glaubt hiermit die streitige Frage ins helle Licht gestellt zu haben. Die eigentliche Lösung derselben ist nur auf Grund theoretischer Erwägungen, vor allem aber durch experimentelle Arbeiten zu erreichen.

Von der herrschenden Unsicherheit über die Polarisationsrichtung der Welle N im Krystall kann man sich leicht freimachen. Fig. 3 erläutert die Art, wie man nach der einen oder der anderen Auffassung die Polarisationsrichtung einer beliebigen Welle findet, deren Interferenzpol also eine zu den Nicolhauptschnitten beliebig orientierte Polarisationsrichtung besitzt. Ist z. B. P' der Pol der Polarisationsrichtung im Interferenzpol N', für welchen im übrigen dasselbe Azimuth (Einfallsebene) und derselbe Zentralabstand wie früher gelten möge, so findet man den Pol der Polarisationsrichtung der zugehörigen Welle N im Krystall durch Konstruktion des Schnittpunktes der geraden Linie NP' mit dem Wellenkreis WW (Becke) oder der gesuchte Pol ist der Schnittpunkt des Wellenkreises mit dem Großkreis OP' selbst (Wright).

Es gibt aber einen Punkt des Interferenzbildes und nur einen, hezüglich dessen beide Konstruktionen zu derselben Polarisationsrichtung führen. Wenn dieser Punkt insbesondere zur Hauptisogyre gehören soll, sodaß seine Polarisationsrichtung parallel derjenigen des Polarisators ist, muß sein (Fig. 3)

somit, da  $\widehat{DM} = \widehat{DS},$  somit, da  $\operatorname{tg} \widehat{DS} = \frac{\operatorname{tg} \widehat{DM}}{\cos \widehat{ON}'},$   $\widehat{ON} = o:$ 

die gesuchte Polarisationsrichtung ist diejenige des Polarisators selbst und der Punkt N' des Interferenzbildes ist dann der dioptrische Mittelpunkt der Brennebene des Objektives, wenn die Krystallplatte so in ihrer eigenen Ebene gedreht wird, daß die Hauptisogyre durch ihn geht (Auslöschungslage der Platte im sogenannten parallelen Licht).

H. Collingridge 1) hat hiernach das Becke'sche Verfahren dahin abgeändert, daß er die Auslöschungsschiefe der Platte (im parallelen Licht) in bezug auf das Azimuth der vorher bestimmten sichtbaren optischen Axe mißt. Die zweite (nicht sichtbare) optische Axe hat dann zum Pol den Schnittpunkt der Hauptisogyre in der ersten Stellung mit der Geraden, welche gegen jene Auslöschungsrichtung dieselbe Neigung hat wie das Azimuth der sichtbaren Axe (nach entgegengesetzter Seite). Beim Becke'schen Verfahren heißt dies die Platte aus der ersten Stellung so lange zu drehen, bis die Hauptisogyre durch den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes geht und hiernach die Polarisationsrichtung des Polarisators einzuzeichnen. Zentralgerade (vertikaler Großkreis), welche mit letzterer Polarisationsrichtung denselben Winkel nach der entgegengesetzten Seite bildet, wie die Zentralgerade (Großkreis) durch die vorher bestimmte optische Axe schneidet die Hauptisogyre der ersten Stellung in der zweiten optischen Axe. Sehr beguem und ohne Zuhilfenahme eines rotierenden Zeichentisches läßt sich diese Bestimmung mit einem Mikroskop ausführen, bei welchem die Nicols gleichzeitig rotieren ohne jedoch das Okular mit sich zu führen?). Durch Hin- und Herdrehen der Nicols erkennt man die Lage der optischen Axe (im konvergenten Licht), die man durch Drehen des Tisches etwa in den Querfaden führt, um hier ihren Zentralabstand mikrometrisch zu messen. Darauf schaltet man das konvergente Licht aus und liest den Drehungswinkel der Nicols ab, durch welchen die Auslöschung (im parallelen Licht) herbeigeführt wird. Das ist der erforderliche Winkel<sup>3</sup>). Das Verfahren mit

<sup>4)</sup> Note on the Dermination of the optic axial angle of a crystal in thin-section by the Mallard-Becke method. Mineralogical Magazine, 16, No. 77 (July 1913), S. 348.

<sup>2)</sup> Modell nach dem Verf., diese Zeitschr., 49, 193.

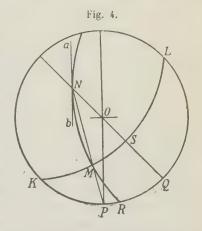
<sup>3)</sup> Mit Hilfe des kippbaren Tisches dieses Mikroskops lassen sich derartige Beobachtungen noch bequemer und, weil in parallelem Lichte, genauer vollziehen.

der Auslöschungslage der Platte versagt, wenn letztere normal zur optischen Axenebene steht und kann sonst zu so schiefen Schnitten führen, daß man sich veranlaßt sehe, mehrere Bestimmungen nach dem allgemeinen Becke'schen oder Wright'schen Verfahren vorzunehmen, um daraus das (graphische) Mittel zu konstruieren.

Endlich sei dem Verfasser erlaubt noch auf einen Punkt des in Rede stehenden Aufsatzes Bezug zu nehmen. Herr Kaemmerer gibt sich eine unverhältnismäßig große Mühe um zu beweisen, daß der Schnittpunkt des zum Pol einer gegebenen Wellennormale gehörigen Äquatorialkreises mit

einem durch diesen Pol gezogenen Großkreise (Längenkreise) auf ersterem dadurch bestimmt wird, daß man den Pol geradlinig mit dem Endpunkte desjenigen Halbmessers des Grundkreises verbindet, welcher der Tangente des Längenkreises im gegebenen Pol parallel ist (S. 454 des Aufsatzes).

Dieser Satz läßt sich aber mit wenigen Worten, jedenfalls ohne den großen Formelnaufwand von Herrn Kaemmerer, in folgender Weise dartun. Ist ab (Fig. 4) die Tangente dem Längenkreise NR im gegebenen Pole N, KSL der zu



N gehörige Äquatorialkreis und OP der zur Tangente ab parallele Halbmesser des Grundkreises, wobei P um mehr als  $90^{\circ}$  von N entfernt liegt, so sind, der Konstruktion nach, die Ebenenwinkel  $R\hat{NQ}$  und  $P\hat{OQ}$  einander gleich, also

$$R\hat{N}Q = P\hat{O}Q = \widehat{PQ}.$$

Nun aber wird jeder Großkreisbogen durch den Bogen des Grundkreises gemessen, nach welchem er von seinem Pol aus geradlinig auf letzteren projiziert wird. Es gilt somit auch

$$\widehat{MS} = \widehat{PQ}$$

und

$$R\hat{N}S = \widehat{MS},$$

was, in Anbetracht dessen, daß der eine der beiden Längenkreise, welche den Winkel in N einschließen, nämlich NQ, durch S geht, zu bedeuten hat, daß NR durch M geht, da der Winkel in N durch den Bogen seines Äquatorialkreises gemessen wird, der zwischen seinen Schenkelkreisen liegt.

Lissabon, Geologische Kommission von Portugal, den 18. Februar 1914

## IX. Ussingit, ein neues Mineral von Kangerdluarsuk.

Von

O. B. Böggild in Kopenhagen.

(Hierzu Tafel VIII und eine Textfigur.)

Von seiner Reise in Grönland im Jahre 1888 brachte K. J. V. Steenstrup ein Stück mit, das ein noch nicht bekanntes Mineral von einer schönen, hell violettroten Farbe enthielt; als Fundort steht auf der Etikette Kangerdluarsuk angegeben. Die Form des Stückes scheint darauf hinzudeuten, daß es als loses Gerölle gefunden wurde; es ist dieses, das in der folgenden näheren Beschreibung des Vorkommens als Nr. 1 bezeichnet ist. Aus der Etikette geht hervor, daß N. V. Ussing eine Untersuchung des Minerales angefangen hat, die jedoch nicht vollendet worden ist, weshalb er es als unbekannt in die Sammlung gelegt hat.

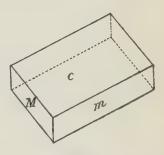
Ein größeres Material von demselben Mineral, obgleich von wesentlich anderem Aussehen, fand Ussing auf seiner Reise nach Grönland im Jahre 1908. Dies Material besteht aus einem losen Rollstück mit der Etikette »Lille Elv« (kleiner Fluß; diesen Namen hat Ussing einem Bächlein, das im innersten Ende des Fjords Kangerdluarsuk ausläuft, gegeben). Das neue Mineral von hier, das sich durch seine kräftige violettrote Farbe auszeichnet, ist später als Nr. 2 beschrieben.

Während derselben Expedition und an demselben Datum (14. Juli) fand Ingenieur Fr. Helweg, der als Assistent Ussing in Grönland begleitete, einen Stein von etwas ähnlicher Beschaffenheit. Das neue Mineral, das hier wesentlich dunkler gefärbt ist, ist unten als Nr. 3 beschrieben. Als Fundort ist nur angegeben Kangerdluarsuk.

Durch diejenige Untersuchung, die ich über das Mineral vorgenommen habe, hat es sich gezeigt, daß es nicht allein neu ist, sondern auch in seinen Eigenschaften, sowohl physikalischen als chemischen, mit keinem anderen Mineral näher verwandt ist. Zum Andenken von Ussing habe ich ihm den obenstehenden Namen gegeben.

Krystallform und physikalische Eigenschaften. Der Ussingit ist triklin und zudem ausgeprägt pseudomonoklin; er ist niemals im Besitz von Krystallflächen gefunden, da er in allen Fällen entweder später oder höchstens gleichzeitig mit den umgebenden Mineralien gebildet worden ist. Die Krystallform wurde durch die Spaltbarkeit in Verbindung mit den optischen Verhältnissen bestimmt. Es existieren drei Spaltrichtungen, die, wie es Fig. 4 zeigt, als  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$  und  $M\{1\overline{1}0\}$  aufgestellt worden

sind, wodurch die Übereinstimmung mit der monoklinen Symmetrie am besten zum Ausdruck kommt. Die Spaltbarkeit nach e muß als vollkommen bezeichnet werden und ist oft mit Perlmutterglanz verbunden; in den beiden anderen Richtungen ist die Spaltbarkeit dagegen schwach. Die Spaltrichtungen treten jedoch verhältnismäßig wenig hervor wegen des sehr unregelmäßigen inneren Baues der Krystallindividuen; jedes derselben ist aus unzähligen hypoparallelen Einzelindividuen zusammengesetzt, wodurch die Spaltflächen stark



Ussingit, Schema der Spaltflächen.

gebogen und fazettiert werden. Doch kann die Spaltfläche nach c in einigen Fällen in einer Strecke von wenigen Millimetern recht vollkommen eben sein. Dann werden auch die beiden anderen Spaltflächen einigermaßen sichtbar, sie sind aber doch immer recht schlecht ausgebildet.

Bei der Messung habe ich ausgewählte Spaltstücke nach c polar gestenund gefunden:

$$\begin{array}{c} \varrho\ (m) = 70^{\circ}24'\ (69^{\circ}20'-70^{\circ}45') \\ \varrho\ (M) = 71\ 30\ (70\ 55-74\ 50\ ) \\ \varphi\ (m) - \varphi\ (M) = 97\ 30\ (96\ 34-98\ 50\ ) \end{array}$$

woraus:

$$c: m = 70^{\circ}21'; c: M = 71^{\circ}30'; m: M = 90^{\circ}28'.$$

Es kann in einigen Fällen möglich sein, die Formen m und M miteinander zu verwechseln, da beide Flächen sehr naheliegende Werte haben und auch durch die gewöhnliche Zwillingsbildung nach  $\{010\}$  gegenseitig den Platz wechseln können. Doch können sie einigermaßen voneinander unterschieden werden, nicht allein durch die verschiedenen Winkel mit c, sondern auch dadurch, daß die Spaltbarkeit nach m etwas deutlicher als diejenige nach M ist. Es wäre jedoch kaum möglich gewesen mit Sicherheit die trikline Symmetrie zu konstatieren, wenn nicht durch die optischen Verhältnisse.

Der Glanz ist Glasglanz, auf {004} schwacher Perlmutterglanz; die Farbe ist violettrot in verschiedenen Nuancen, von beinahe weiß bis recht dunkel; sie erinnert oft so ziemlich an diejenige Farbe, die der grönländische Sodalith besitzt, wenn er zum ersten Male dem Licht ausgesetzt wird; während aber der Sodalith schnell die rote Farbe verliert<sup>1</sup>), ist der Ussingit anscheinend vollkommen haltbar. Dicht an den Außenflächen der Stücke ist er wohl etwas heller als in den inneren Partien, aber dies Verhältnis kann vielleicht ebensogut durch eine Auslaugung oder Zersetzung, als durch die Wirkung des Lichtes hervorgebracht worden sein. Es ist kein merkbarer Pleochroismus vorhanden. Das spez. Gewicht von ganz reinem Material ist 2,495, die Härte zwischen 6 und 7.

Die Lichtbrechung ist schwach, die Doppelbrechung dagegen sehr stark, sodaß die meisten Schliffe sehr kräftige Interferenzfarben zeigen, wodurch das Mineral in Präparaten sehr leicht von allen übrigen, die in denselben Pegmatitgängen vorkommen, unterschieden werden kann. Mittelst einer künstlich angeschliffenen und polierten Platte ist die Lichtbrechung durch Totalreflektometer gemessen worden:

 $\alpha = 1,5037$   $\beta = 1,5082$   $\gamma = 1,5454$ 

woraus:

 $2V = 39^{\circ} 4'$ 2E = 60 34.

Für diesen letzten Wert sind in verschiedenen Schliffen Winkel gefunden, die von 54°30′ bis 62°40′ varriieren.

In basischen Schliffen zeigen sich die meisten Individuen im Besitz von Zwillingsstreifung, diese ist oft recht unregelmäßig, es finden sich aber doch bisweilen einigermaßen parallele Zwillingsgrenzen; eine der regelmäßigsten Partien ist an Taf. VIII, Fig. 4 abgebildet worden. In denjenigen Fällen, wo die Grenzen geradlinig sind, halbieren sie am nächsten den stumpfen Winkel zwischen den Spuren von m und M, und es ist deshalb natürlich die Fläche (010) als Zwillingsfläche anzunehmen. Der Unterschied in Auslöschung zwischen den beiden verzwillingten Individuen ist 10—12°, die Auslöschungsschiefe also 5—6°. Wie diese Schiefe im Krystalle selbst orientiert ist, läßt sich nicht entscheiden. In konvergentem Licht sieht man Spuren von einem Axenbilde, wobei jedoch die beiden Axen selbst ein Stück außerhalb des Gesichtsfeldes liegen und beide anscheinend in derselben Entfernung von diesen. Der Winkel zwischen der spitzen Bisektrix c und der Normalen auf {001} wird in Schliffen nach {010} zu etwa + 33° gefunden. In Schliffen, die nahezu senkrecht zu {001} und {010}

<sup>4)</sup> Hier muß jedoch bemerkt werden, daß das Museum ein Stück grönländischen Sodalith von einer haltbaren, schön rosa Farbe besitzt. Dieser Sodalith kommt mit Analcim und Natrolith zusammen vor; die rosa Partie streckt sich nur etwa 4 cm nach allen Seiten hin, und im übrigen Teil des Stückes ist der Sodalith wie gewöhnlich farblos, wenn er einige Minuten dem Tageslicht ausgesetzt worden ist.

stehen, wird eine ähnliche Zwillingstreifung wie in den basischen Schliffen gesehen; die Auslöschungsschiefe ist aber hier etwas kleiner (etwa 4°). Die Doppelbrechung in basischen Schliffen kann nach den obenstehenden Daten zu beinahe 0,0462 berechnet werden; durch Messung mit dem Kompensator ist sie zu 0,0466 bestimmt worden.

Chemische Eigenschaften. Das Mineral ist von Chr. Christensen mit folgendem Resultate analysiert worden:

$SiO_2$	58,74
$Al_2O_3$	17,73
$Na_2O$	19,91
$H_2O$	4,19
	100,57

Diese Werte entsprechen am besten der Formel:  $HNa_2Al(SiO_3)_3$ , die 59,6  $SiO_2$ , 46,9  $Al_2O_3$ , 20,5  $Na_2O$  und 3,0  $H_2O$  fordert. Die gefundene Wassermenge ist wohl etwas zu groß, es ist aber nicht notwendig anzunehmen, daß alles Wasser ein Bestandteil des Moleküls ist. Nach obenstehender Formel ist das Mineral ein ausgeprägtes Metasilikat, es steht aber übrigens in keiner näheren chemischen Beziehung zu irgend einem anderen Mineral. Besonders auffällig ist die große Natronmenge; es existiert kein anderes reines Silikat mit so vielen Prozent  $Na_2O$ ; nur einige der Mineralien der Sodalithgruppe enthalten mehr davon.

Beim Erhitzen verhält sich der Ussingit wie ein typischer Zeolith, indem er unter starkem Aufblähen außerordentlich leicht schmilzt. Er wird von Salzsäure unter Geleebildung zersetzt. Obgleich das Mineral durch diese Eigenschaften stark an die Zeolithe erinnert, scheint es doch nicht richtig zu sein, es zu dieser Gruppe zu stellen. Erstens ist die Wassermenge wesentlich kleiner als in den Zeolithen, und zweitens weicht das Vorkommen in Pegmatit und namentlich die innige Verwachsung mit Sodalith und Feldspat, die unten näher besprochen werden soll, in hohem Grade von dem ab, was für die Zeolithe gewöhnlich ist.

Vorkommen. Wie schon früher erwähnt, ist der Ussingit nur in drei losen Stücken gefunden worden; diese haben 4—2 dm im Durchmesser. Das Vorkommen ist jedoch ganz unzweifelhaft, indem die begleitenden Minerale deutlich zeigen, daß die Stücke Fragmente aus den Pegmatitgängen des Naujaits¹) sind; in dem einen findet sich noch eine Partie des Naujaits. Die drei Stücke sind übrigens so verschieden voneinander, sowohl in bezug auf die Eigenschaften des Ussingits als in bezug auf das Vorkommen desselben, daß sie im folgenden besonders behandelt werden sollen.

<sup>4)</sup> In bezug auf dieses Gestein, den früher sogenannten Sodalithsyenit, sei auf die Arbeit von Ussing in Meddelelsøer om Grönland 1912, 38, S. 32 ff. u. 143 ff. hingewiesen.

Nr. 4. Dieses, das kleinste der Exemplare, hat beinahe alles Material für die physikalische und chemische Untersuchung geliefert, da der Ussingit hier besonders rein ist. Die eine Seite besteht aus Naujait, der hier am wesentlichsten aus einem großen Arfvedsonitindividuum besteht, das wie gewöhnlich mit erbsengroßen Sodalithkrystallen durchspickt ist; die andere Seite besteht hauptsächlich aus recht großkörnigem Ussingit, dessen einzelne Individuen einen Durchmesser von mehr als 4 cm erreichen. Dieser Ussingit ist von einer ganz hellrot violetten Farbe und ist durchgehend sehr rein; doch ist er, namentlich näher an der Grenze mit dem Naujait, mit verschiedenen anderen Mineralien gemengt, nämlich Ägirin, Steenstrupin, Apatit, Feldspat und Sodalith. Von diesen sind die drei ersten entschieden älter als der Ussingit; der Ägirin findet sich teils als größere Krystalle, teils als dünne, mikroskopische Nadeln, die gewisse Partien des Ussingits durchdringen, der dadurch einen grünlichen Farbenton erhält; einige dieser Nadeln sind in Taf. VIII, Fig. 3 zu ersehen. Der Steenstrupin findet sich recht sparsam als kleine (höchstens 4 mm im Durchmesser), wie gewöhnlich vollkommen begrenzte Krystalle. Der Apatit wird in den Schliffen als kleine Körner, von welchem zwei in der genannten Figur gesehen werden, angetroffen; in einem Falle wurde ein etwas größerer Krystall gefunden, der von mit Ussingit ausgefüllten Spalten durchzogen ist. Der Sodalith und der Feldspat sind dagegen beinahe gleichzeitig mit dem Ussingit gebildet und finden sich beide in inniger Verwachsung mit diesem Mineral. Der Sodalith durchdringt dieses Mineral poikilitisch; die Größe der einzelnen Körner können von Bruchteilen eines Millimeters bis zu etwa 3 mm variieren. Die Grenzen zwischen beiden Mineralien sind stets ganz unregelmäßig, wie es aus Taf. VIII, Fig. 4 hervorgeht, die dieselbe Partie wie Fig. 3 darstellt, doch im polarisierten Licht. Die Verwachsung zwischen Ussingit und Feldspat ist dagegen vollkommen schriftgranitisch, indem größere Partien aus einem Individuum jedes Minerales gebildet werden, die in einer recht komplizierten Weise durcheinander gewachsen sind; ein Beispiel zeigt Taf. VIII, Fig. 5 und 6, die dieselbe Partie, bzw. in gewöhnlichem und in polarisiertem Lichte, zeigen. Das erste Bild zeigt deutlich die Grenzlinien zwischen beiden Mineralien wegen der schwächeren Lichtbrechung des Ussingits; man sieht, daß die Grenzen ganz unregelmäßig sind. Das andere Bild zeigt die beiden Individuen des Mikroklins, das eine schwarz, das andere weiß, während der Ussingit grau hervortritt. Die Grenze zwischen den Mikroklinindividuen ist oft einigermaßen regelmäßig parallel {010}; seltener findet sich eine Spur von Kreuzstreifung. Es ist nicht die geringste Spur von Albit in diesem Mikroklin. Es scheint keine bestimmte Regelmäßigkeit in der gegenseitigen Orientierung des Mikroklins und des Ussingits vorhanden zu sein.

Nr. 2. Da; zweite Stück besteht aus einer durchaus homogenen Pegmatitmasse, die jedoch nicht besonders grobkörnig ist, da die einzelnen Individuen höchstens einen Durchmesser von etwa 2 cm erreichen, in der Regel aber viel kleiner sind. Die Bestandteile sind Ussingit, Steenstrupin, Ägirin, Sodalith, Epistolit und Feldspat, ungefähr nach der Menge, in welcher sie auftreten, geordnet. Die Reihenfolge, in welcher die Mineralien gebildet sind, ist dieselbe wie im vorigen Typus; namentlich sind stets der Steenstrupin, der Ägirin und der Epistolit älter als die übrigen Bestandteile, und namentlich der Steenstrupin tritt in schönen und wohlausgebildeten Krystallen, die einen Durchmesser von nur wenigen Millimetern haben, auf. Der Ussingit, der beinahe die Hälfte der ganzen Masse ausmacht, ist recht kräftig violettrot gefärbt, wesentlich dunkler als Typus 1. Wenn er auch als recht große, zusammenhängende Massen auftreten kann, sind die einzelnen Individuen doch stets viel kleiner als im früheren Falle, bisweilen auch außerordentlich klein. In Dünnschliffen erscheint er sehr verschiedenartig; bisweilen ist er ebenso rein und durchsichtig wie Typus 1, meistens ist er aber von einer Menge ganz kleiner Einschlüsse erfüllt, deren nähere Natur schwierig sicher bestimmt werden kann; man sieht, daß ihre Lichtbrechung beinahe wie  $\alpha$  und  $\beta$  des Ussingits ist, und es ist wahrscheinlich, daß sie aus Sodalith bestehen; es gibt alle Übergänge zwischen Körnern, die so groß sind, das man deutlich sehen kann, daß sie einfachbrechend sind, bis zu solchen, die so klein sind, daß sie nicht mehr deutlich gesehen werden können, selbst mit starker Vergrößerung; sie liegen oft in regelmäßigen Reihen geordnet. Makroskopisch kommt der Sodalith als weiße, scheinbar feinkörnige oder dichte Partien vor, deren Aussehen stark von dem für dies Mineral gewöhnlichen abweicht. Rings umher in den Präparaten sieht man auch größere, unregelmäßig begrenzte Körner dieses Minerales im Ussingit zerstreut; es ist auffallend, daß der Sodalith sehr gewöhnlich auf der Oberstäche der Steenstrupinkrystalle sitzt, in welchem Falle er also ein wenig älter als der Ussingit ist. Der Feldspat findet sich ebenfalls als unregelmäßig begrenzte Körner im Ussingit und sitzt ebenfalls in einigen Fällen unmittelbar auf den Flächen des Steenstrupins und des Ägirins. Eine besonders ausgeprägte Schriftgranitbildung kommt hier nicht vor.

Nr. 3. Die Hauptmasse dieses Stückes besteht aus einer Mineral-kombination von denselben Bestandteilen wie im vorigen Falle, obgleich in etwas anderem Verhältnisse, indem der Ussingit hier in geringerer Menge auftritt. Der Ussingit selbst weicht vom vorigen dadurch ab, daß er wesentlich dunkler ist, sodaß die Farbe als dunkel violettrot bezeichnet werden muß; in Dünnschliffen gesehen, enthält er dieselben Interpositionen wie im vorigen Falle, doch in wesentlich größerer Menge. Die einzelnen Individuen des Ussingits sind durchgehend kleiner, und oft findet sich das Mineral in vollkommen dichter Form mit einer Individgröße von 0,04 mm oder noch kleiner. Ein Bild des Vorkommens gibt Taf. VIII, Fig. 2, die beinahe ebensogut den Typus 2 darstellen könnte; Krystalle von Steenstrupin

mit deutlicher Krystallbegrenzung sind von Ussingit umgeben; doch sieht man deutlich auf einigen der Flächen unregelmäßig begrenzte Massen von Sodalith, wie oben erwähnt. Die Streifen, die im Ussingit sichtbar sind, rühren von den oben besprochenen Reihen von Interpositionen her; der außerordentlich feinkörnige Ussingit wird nicht auf diesem Bilde gesehen.

Der wesentlichste Unterschied zwischen diesem Stück und dem vorigen ist jedoch die große Menge Analcim, der hier gefunden wird und der dadurch eigentümlich ist, daß es dasselbe Individuum ist, das sich durch das ganze Stück erstreckt, was man durch die für diesen Analcim (Eudnophit) ausgeprägte Spaltbarkeit nach den Würfelflächen leicht sehen kann. In der oben beschriebenen Hauptmasse des Stückes findet sich der Analcim nur in kleiner Menge als weißliche Partien, die in Dünnschliffen gesehen aus einem dichten Gemenge von Analcim mit einem stärker lichtbrechenden, isotropen Minerale, das sich nicht näher bestimmen läßt, bestehen. In den äußeren Partien des Stückes findet sich dagegen überwiegend Analcim, der hier viel reiner, grau und halb durchsichtig ist, aber doch eine große Masse von verschiedenen Mineralien enthält in Größen, die von etwa 4 cm bis zu sehr kleinen, mikroskopischen Dimensionen variiert. Außer dem Analcim wurden die folgenden Mineralien in dem dritten Stücke gefunden: Ägirin, Arfvedsonit, Steenstrupin, Sodalith, Feldspat, Schizolith, Epistolit, Zinkblende, Eudialyt und Ussingit. Dieses letzte Mineral ist hier makroskopisch recht sparsam und zudem von sehr heller Farbe, die bewirkt, das er neben dem Analcim nicht sehr deutlich sichtbar ist; in Dünnschliffen zeigt es sich jedoch, daß er bedeutend mehr verbreitet ist. Der Sodalith ist hier oft charakteristisch gelbgrün gefärbt.

### X. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Ferrisulfate IX.

Von

#### Rudolf Scharizer in Graz.

(Mit 21 Textfiguren.)

#### Inhalt.

		47. ver Voltait von Schmölnitz.	Seite
§	69.	Das Vorkommen	127
§	70.	Der Szomolnokit von Schmölnitz	428
§	74.	Die chemische Konstitution des Voltaites von Schmölnitz	429
§	72.	Der Wassergehalt des Voltaites	430
§	73.	Das Verhalten einer wässerigen Voltaitlösung beim Eintrocknen	132
§	74.	Das Verhalten einer mit Schwefelsäure versetzten Voltaitlösung beim Ein-	
		trocknen	432
§	75.	Die künstlichen Voltaitkrystalle	434
§	76.	Die optischen Eigenschaften der künstlichen Voltaitkrystalle	437
8	77.	Die Auflösungserscheinungen	444
§	78.	Vergleich der Analyse des Schmölnitzer Voltaites mit anderen Voltait-	
		analysen	448

### 17. Der Voltait von Schmölnitz.

§ 69. Das Vorkommen. Das Mineral Voltait wurde zuerst im Jahre 1792 von Breislack 1) in den Solfataren von Puzzuoli beobachtet, aber erst 1841 von Scacchi 2) benannt. Von diesem Vorkommen liegt keine Analyse vor und Scacchi schloß nur aus der alaunähnlichen Gestalt der Krystalle, daß die Zusammensetzung wahrscheinlich  $FeFe_2[SO_4]_4 + 24$  aq. sein dürfte.

<sup>1)</sup> Essai de minéralogique sur la Solfatara de Puzzole. Napoli 1792.

<sup>2)</sup> Zeitschr. d. d. g. Ges. 1852, 4, 163.

Der Voltait ist überhaupt nur zweimal analysiert worden. Tschermak 1) untersuchte den Voltait von Kremnitz und J. Blaas 2) den von Madeni Zagh in Persien. Beide Analysen stimmen nicht gut überein und deshalb ist es auch noch nicht gelungen, die chemische Konstitution des Voltaites in befriedigender Weise zu deuten.

In der Sammlung des mineralogisch-petrographischen Institutes der Universität Graz befindet sich ein Voltaithandstück von Schmölnitz in Oberungarn, über welches Vorkommen ganz kurz Krenner<sup>3</sup>) berichtet. Das fragliche Handstück besteht fast ganz aus schwarzem krystallinischen Voltait. Nur an einer Stelle waren demselben kleine lichtbraune Körner in größerer Zahl eingelagert.

§ 70. Der Szomolnokit von Schmölnitz. Das lichtbraune Mineral ließ ebensowenig wie der Voltait eine krystallographische Umgrenzung erkennen. Unter dem Mikroskop war es glashell und stark doppeltbrechend. Das spezifische Gewicht wurde durch Schwimmenlassen im Methylenjodid bei 20° C mit 3,083 bestimmt. Dieses hohe spezifische Gewicht, das dem des Jarosits nahesteht, veranlaßte mich, da für eine normale Gewichtsanalyse ohne das ganze Handstück zu opfern nicht genug Material zu gewinnen war, den Vorstand des Laboratoriums für allgemeine Chemie an der Grazer technischen Hochschule, Herrn Professor Dr. Fr. Emich, zu bitten, von diesem Mineral eine Mikroanalyse ausführen zu lassen. Professor Emich kam bereitwilligst meinem Wunsche nach und betraute mit der Ausführung der Analyse seinen Assistenten Herrn Dr. J. Donau. Beiden Herren sei für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen und für ihre Mühewaltung hiermit der beste Dank gesagt.

Da diese Analyse die erste mikrochemische Mineralanalyse sein dürfte, so teile ich im Nachfolgenden die Werte mit, die Dr. J. Donau auf der Mikrowage direkt abgelesen hat. 40 Teilstriche der Mikrowage entsprachen ungefähr einem Milligramm.

Angew. Substanz	$Fe_2O_3$	$Fe_2$	$Fe_2$ %	BaSO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	SO4 %
92,95 Teilstriche	42,30 T.	29,59 T.	31,8	123,25 T.	50,75 T.	54,6
87,50 >	40,05 >	28,00 >	32,0	116,57 >	47,95 >	54,8
409,90 »	50,80 >	35,52 >	32,3	146,23 >	60,47 »	54,7
122,35 »	56,16 »	39,27 >	32,4	463,67 >	67,30 »	55,0
Mittel	_		32,05	_		54,8

<sup>4)</sup> Sitzungsber. d. Wiener Akad. 4867, 56, 4. Abt., 831.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. Wiener Akad. 4883, 87, 1. Abt., 151. Diese Zeitschr., 10, 409.

<sup>3)</sup> Földt. Közl. 4887, 17, 556.

Die titrimetrische Bestimmung des Eisenoxyduls lieferte folgende Werte:

Angew. Substanz	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Fe-Gonalt	%
0,009236 g	4,46	0,00247 g	26,7
0,006300 »	3,03	0,00169 »	26,8
0,041050 >	5,34	0,00297 >	26,9
Mittel		_	26,8

Nach diesen Analysendaten stellt sich die prozentuale Zusammensetzung des lichtbraunen Minerales, wie folgt, dar:

$$FeO$$
 34,46% Mol.-Quot.
 = 0,479

  $Fe_2 O_3$ 
 7,43
 0,046

  $SO_3$ 
 = 45,66
 0,574

  $H_2O$ 
 = 42,45
 0,692

Das Verhältnis  $Fe: SO_4 = 4:4$ . Dies weist auf den Szomolnokit Krenner's hin, dessen Farbe von diesem Autor ebenfalls als gelblich oder bräunlich angegeben wird. Da mir aber eine Analyse des Original-Szomolnokites nicht bekannt ist, so kann die Frage, ob im vorliegenden Falle der Eisenoxydgehalt primär oder sekundär ist, nicht beantwortet werden. Der Ferropallidit von Chile¹), der mit dem Szomolnokit ident ist, enthält nur  $0.92\%~Fe_2~O_3$  und ist von grünlichweißer Farbe. Es ist deshalb wahrscheinlicher, daß der Eisenoxydgehalt des Szomolnokits von Schmölnitz erst einer nachträglichen Oxydation seine Entstehung verdankt und daß auch die gelbliche oder bräunliche Farbe sekundär ist.

§ 71. Die chemische Zusammensetzung des Voltaites von Schmolnitz. Das spezifische Gewicht des Voltaites beträgt 2,695 bei 20° C. Es wurde ebenfalls durch Schwimmenlassen in Methylenjodid bestimmt. Das Voltaitpulver ist blauschwarz. Unter dem Mikroskop erkennt man, daß es aus bläulich- bis grünlichschwarzen Splittern besteht, von denen die meisten das Gesichtsfeld der gekreuzten Nicol nicht aufhellen, aber auch im konvergenten Licht kein Axenbild geben. Die doppeltbrechenden Splitter haben eine bläulichgraue Polarisationsfarbe und zeigen keinen Pleochroismus. Hervorzuheben wäre noch der Umstand, daß an manchen Splittern isotrope und anisotrope Partien in scharfer Grenze aneinanderstießen.

<sup>4)</sup> Scharizer, Diese Zeitschr. (1903), 37, 547.

Das Ergebnis der chemischen Analyse ist folgendes:

$$SO_3 = 46,78\% \text{ Mol.-Quot.} = 0,585$$
 $Fe_2O_3 = 13,47$ 
 $Al_2O_3 = 1,58$ 
 $FeO = 14,07$ 
 $ZnO = 1,69$ 
 $CuO = 0,55$ 
 $MgO = 0,48$ 
 $NiO = 0,08$ 
 $NiO = 0,08$ 
 $NiO = 0,50$ 
 $Na_2O = 0,50$ 
 $Na_2O = 0,57$ 
 $Na_2O = 15,70$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 
 $0,08$ 

Zu einer recht einfachen Formel kommt man, wenn man  $R_2O$  und RO zusammenzieht. Dann ist das Molekularverhältnis von

$$[R_2O + RO]: R_2O_3: SO_3: H_2O = 3:1:6:9,$$

was zur Formel

$$R_3 R_2 [SO_4]_6 + 9 \text{ aq}$$

führt.

Durch diese Formel tritt der Voltait von Schmölnitz in eine gewisse stöchiometrische Beziehung zum Ferrinatrit, dessen Formel

$$Na_6 Fe_2 [SO_4]_2 + 6 aq$$

geschrieben werden kann.

Hier wären die sechs Valenzen des Ferridoppelmoleküles durch das einwertige Radikal  $[NaSO_4-]$  dort zum kleineren Teil durch das Radikal  $[KSO_4-]$  zum größeren Teil durch das Radikal  $Fe \stackrel{SO_4-}{\searrow}$  abgesättigt.

Eine weitere Analogie besteht darin, daß sich beide Mineralien nur aus Lösungen abscheiden, die viel überschüssige Schwefelsäure enthalten¹).

§ 72. Der Wassergehalt des Voltaites. Der Voltait unterscheidet sich von allen von mir untersuchten Ferrisulfaten dadurch, daß er sein Wasser erst bei 200° abzugeben beginnt. Auf diese Tatsache hat schon Tschermak aufmerksam gemacht.

Nach meinen Versuchen beträgt der Gewichtsverlust

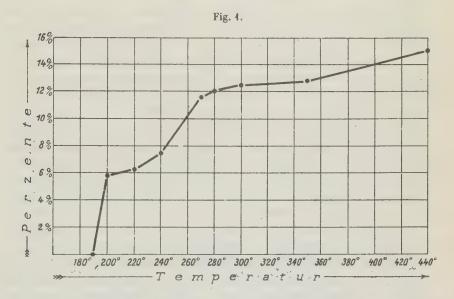
bis	470°	190°	200°	220°	240°	270°	280°	300°	350°	4400
1. Versuch	0,07%	0,34 %	5,84%	6,24%	7,50%	11,59%			-	_
2. Versuch	_	_	_		_	-	12,04%	12,53%	12,80 %	15,09%

<sup>4)</sup> Scharizer, Diese Zeitschr. (1906), 41, 219. J. Blaas I. c.

Beim Glühen mit Bleioxyd ergab

die erste Wägung einen Gewichtsverlust von 15,20 % in toto die zweite > > nur 14,17 > >.

Dann trat Gewichtskonstanz ein. Diese Abnahme des Glühverlustes bei der zweiten Wägung ist darauf zurückzuführen, daß jetzt erst die Oxydation des Eisenoxydul einsetzte. Der Gesamtwassergehalt würde demnach unter Berücksichtigung der Oxydation des Eisenoxyduls 45,72% betragen. Wenn man diese Zahl mit dem Gewichtsverlust bei 440° vergleicht, so gewinnt es den Anschein, als ob auch beim allmählichen Erhitzen die Oxydation des Eisenoxyduls erst bei sehr hohen Temperaturen einsetzen würde.



Ein Verfärben des Voltaitpulvers vom Blaugrau ins Gelbbraun tritt aber schon bei 200° ein. Obwohl das Verhalten des Römerits¹) beim Erwärmen deutlich zeigt, daß das Verfärben des erwärmten Pulvers eines Ferroferrisulfates nicht von einer Oxydation des Ferroanteiles begleitet sein muß, sondern lediglich die Folge des Wasserverlustes sein kann, so habe ich doch auch hier versucht, den Gang der Oxydation des Ferroanteiles beim Erwärmen zu bestimmen. Die Versuche scheiterten aber an dem Umstande, daß das auf 200° erhitzte Voltaitpulver in wässeriger Schwefelsäure nahezu unlöslich ist.

Die Temperatur-Wasserverlustkurve (Fig. 1) zeigt, abgesehen vom Anfangsknickpunkt bei 200°, noch einen zweiten deutlichen Knick bei 270°.

<sup>4)</sup> Scharizer, Diese Zeitschr. (4902), 85, 537.

Würde bis dahin keine merkliche Oxydation des Eisenoxyduls stattgefunden haben, so wären bis 270° ungefähr 7 Moleküle Wasser aus der Verbindung ausgetreten.

§ 73. Das Verhalten einer wässerigen Voltaitlösung beim Eintrocknen. J. Blaas erwähnt in seiner schon mehrmals angeführten Arbeit¹), daß eine wässerige Lösung von Voltait beim Verdunsten nicht wieder Voltait ausscheidet, sondern daß sich ein faseriges Aggregat von weißen doppeltbrechenden Nadeln und gelbem Metavoltin in sechsseitigen Tafeln bilden. Erst wenn man einen Tropfen Schwefelsäure hinzusetze, entsteht auch Voltait.

Meine Versuche mit dem Voltait von Schmölnitz gaben Resultate, die von denen, die Blaas mitteilt, in mancher Beziehung abweichen. Aus der wässerigen Lösung krystallisierte in großen Mengen Eisenvitriol aus, der meist skelettartige Wachstumsformen zeigte. Daneben fanden sich auch gelber Metavoltin und stellenweise war das Ganze mit einer braunen Haut überdeckt, die ein Ferrisulfat sein dürfte, von dem ja bekannt ist, daß es sehr gern zu amorphen Massen eintrocknet.

Da sich der Voltait von Madeni Zagh, den Blaas für seine Versuche verwendete, vom Voltait von Schmölnitz unter anderem durch seinen hohen Magnesiumgehalt unterscheidet, so dürften jene feinen, weißen doppeltbrechenden Nadeln, deren mineralogische Natur Blaas offenläßt, Bittersalz gewesen sein, das sich bei seinen Versuchen statt des Eisenvitriols bilden mußte.

Beim Wiederbefeuchten des Krystallisationsproduktes mit wenig Wasser löste sich alles bis auf den gelben Metavoltin. Zugleich wurden aber auch kleine farblose Alaunoktaëder sichtbar.

Wenn man nun diesen Zerfall auf Grund der beobachteten Molekularquotienten zahlenmäßig darstellen wollte, so würde man finden, daß aus der Lösung des Voltaites auskrystallisieren: 45 Moleküle Kalialaun, 22 Moleküle Metavoltin  $\{K_4 Fe_2 [SO_4]_4 + 6 \text{ aq}\}$ , 236 Moleküle Eisenvitriol und 62 Moleküle eines Ferrisulfates, das in seiner Zusammensetzung der Formel  $Fe_2 S_3 O_{12} + x$  aq sehr nahesteht.

§ 74. Das Verhalten einer mit Schwefelsäure versetzten Voltaitlösung beim Eintrocknen. Aus einer derartigen Lösung scheiden sich nach J. Blaas halbkugelige, zuweilen von Krystallflächen begrenzte Gebilde mit radiärem Bau ab. Ich habe diese halbkugeligen oder scheibenförmigen Krystallanfänge gleichfalls beobachtet. Dieselben wandelten sich aber immer gegen das Ende des Krystallisationsaktes in mehr oder minder schöne Kryställchen um. Zu gleicher Zeit erschienen auch winzige Krystalle,

<sup>4)</sup> l. c. 454.

die sich aber nicht aus solchen Krystallanfängen entwickelt haben. Vielleicht war es die geringere Konzentration der freien Schwefelsäure am Beginn der Krystallisation, die die Bildung der Sphärokrystalle begünstigte.

Aus derselben Lösung, in welcher sich die Voltaitkrystalle bildeten, schieden sich neben oder nach dem Voltait noch drei andere farblose Salze ab.

- 1. Das eine Salz bildete winzige farblose Nädelchen, bei denen die kleinere optische Elastizitätsaxe parallél der Längserstreckung der Nädelchen verläuft. Die Nadeln sind gewöhnlich anscheinend gesetzmäßig zu sechsstrahligen Gruppen vereinigt, bei denen ein Strahl immer an Länge die beiden anderen etwas übertrifft. Die Seitenstrahlen bilden mit dem Hauptstrahl Winkel von 51° im Mittel. Dieses Salz dürfte nach dem Habitus der Krystalle und deren optischen Verhalten 1) zu schließen, dem Halotrichit nahestehen, von dem Klauer<sup>2</sup>) behauptet, daß er sich nur bilde, wenn die Mutterlauge überschüssige Schwefelsäure enthält.
- 2. Neben diesem Salz, sehr oft aber auch ohne dasselbe, traten auch sechsseitige Blättchen mit einem Prismenwinkel von 58° auf. Diesen Winkel halbierte die größere optische Elastizitätsaxe. Der Durchmesser dieser Blättchen war immer kleiner als die Länge der Nadeln des vorhin beschriebenen Salzes. Stets sind zahlreiche Blättchen zu eisenrosenartigen Aggregaten vereinigt. Die krystallographischen und optischen Eigenschaften stimmen mit denen des Rhomboklas überein. Wenn man das Salzgemenge mit Alkohol behandelt und die Lösung dann verdunsten läßt, scheidet sich nur dieses Salz aus, was wieder zugunsten der Bestimmung als Rhomboklas spricht.
- 3. Aus den mit Schwefelsäure versetzten Auflösungen des Voltaites von Schmölnitz schied sich nie das Salz Nr. 1 aus. Nach den Voltaitsphärolithen

erschien der Rhomboklas und ganz zuletzt, wenn der Schwefelsäuregehalt der Mutterlauge nicht allzugroß war, erschien noch ein drittes farbloses Salz, das zumeist garbenförmige Aggregate winziger doppeltbrechender Krystalle bildete. Solche garbenförmige Aggregate vereinigen sich wieder zu Komplexen höherer Ordnung anscheinend nach zwei verschiedenen Gesetzen. Manchmal schließen nämlich zwei solcher Garben einen Winkel von 94°, manchmal aber auch einen solchen von nur 50° ungefähr ein. Die scheinbar einfachen Krystalle selbst sind aber schon Zwillinge mit Durchkreuzung der Individuen (Fig. 2). Die Schwingungsrichtung, welche der größeren optischen Elastizität entspricht,



Fig. 2.

<sup>4)</sup> J. Uhlig, N. J. f. M. Zentralbl. 1912, 729; Arzruni, Diese Zeitschr. (1882), 6, 93; Linck, Diese Zeitschr. (1889), 15, 26; Césaro, Diese Zeitschr. (1899), 31, 92. 2) Liebig's Ann. f. Pharm, (4835), 14, 264.

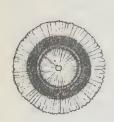
bildet mit der Zwillingskante einen Winkel von beiläufig 24°. Bei der Winzigkeit der Objekte — dieselben waren bei einer Vergrößerung von 280 nur 7 Teilstriche eines Mikrometers (10 mm) lang und 11 solche Teilstriche breit — sind diese Winkelangaben nur annähernd. Welcher Substanz diese Kryställchen angehören, konnte ich nicht feststellen.

§ 75. Die künstlichen Voltaitkrystalle. Um Voltaitkrystalle herzustellen, braucht man nicht die von Abich¹) angegebene Methode anzuwenden. Man erhält auch manchmal eine allerdings recht geringe Ausbeute an Voltaitkrystallen, wenn man die schwefelsaure Lösung der Bestandteile bei Zimmertemperatur verdunsten läßt. Am besten gelingt dies mit einer wässerigen Voltaitlösung selbst, die man zuerst eintrocknen läßt, dann mit einem Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, zu der man dann soviel Wasser gibt, daß sich alles gerade löst. Dort wo die Schwefelsäure mit dem Salzgemisch »Metavoltin-Eisenvitriol-Ferrisulfat« zusammentrifft, tritt sofort die schwarzgrüne Farbe des Voltaites auf, ohne daß man die Voltaitbildung selbst mikroskopisch nachweisen könnte. Beim neuerlichen Eintrocknen der Lösung ist der Metavoltin und Eisenvitriol gänzlich verschwunden und an ihrer Stelle erscheinen die früher beschriebenen weißen Salze und der Voltait.

Am besten kann man die Wachstumsvorgänge unter dem Mikroskop studieren, wenn man die Lösung auf flachen Uhrschalen oder auf einem Objektträger verdunsten läßt.

Wie schon J. Blaas angegeben hat, entstehen zuerst scheiben- oder halbkugelförmige Bildungen, erstere vornehmlich am Rande, letztere in den mittleren Partien, wo die Mutterlauge eine größere Dicke hat. Beide Bildungen besitzen strahligen Bau und an den Scheibchen kann man auch

Fig. 3.





deutlich Schichtenbau wahrnehmen. Als Ansatzpunkt der manchmal auch etwas gekrümmten Fasern erscheint bei den Scheibchen in der Regel ein kleines Bläschen, das bald zentrisch, bald exzentrisch liegt (Fig. 3). Die innerste Zone ist farblos oder gelblichweiß, dann folgen mehrere schmale oder als Ersatz für diese eine breitere grüne Zone und die

äußersten Partien sind wieder farblos oder gelblichweiß. Bei den halbkugelförmigen Sphärolithen läßt höchstens eine Nuancierung der grünen Farbe auf vorhandenen Schalenbau schließen.

<sup>1)</sup> l. c.

Aus diesen Sphärolithen entwickeln sich im Verlaufe des weiteren Wachstums Krystalle, indem zuerst auf der Kugelobersläche isolierte Facetten erscheinen, die nach und nach an Größe zunehmen, bis sie sich endlich in geraden Kanten berühren. Zuerst treten immer die den Würfelflächen entsprechenden Facetten auf, dann jene, die dem Dodekaëder entsprechen. Diese Reihenfolge in der Entstehung der Facetten erlaubt auch einen Schluß auf die relativen Werte der Wachstumsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen. Das langsamste radiale Wachstum findet in der Richtung der guartärnären Axe statt.

An den Krystallen, die sich manchmal ohne das Anfangsstadium der Sphärokrystalle zu durchlaufen bilden können, habe ich verschiedene Krystalltracht beobachtet.

- 1. Hexaëder mit Ecken, die durch das Oktaëder abgestumpft waren.
- 2. Oktaëder mit durch das Hexaëder abgestumpften Ecken.
- 3. Kombinationen von Würfel, Oktaëder und Dodekaëder, an denen bald diese, bald jene Form vorherrschte. Auch ein Deltoidikositetraëder kam oft hinzu.

Von diesen Formen war das Hexaëder immer ebenflächig, die anderen Flächen dagegen sehr oft gekrümmt, sodaß die Kanten zwischen dem Oktaëder und Dodekaëder ganz verschwanden.

Nach Goldschmidt haben sich Krystalle mit krummen Flächen und gerundeten Kanten nicht im Wachstum, sondern im Auflösungsstadium befunden. Da meine Krystallisationsversuche im Sommer gemacht wurden, war es leicht, beide Stadien herzustellen. Die Mutterlauge, aus der sich die Voltaitkrystalle abgeschieden hatten, war wegen ihres großen Gehaltes an ungebundener Schwefelsäure sehr hygroskopisch und ihre Konzentration somit vom jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig. sank mit der Zunahme des letzteren und stieg mit dessen Abnahme. So konnten die Voltaitkrystalle bald teilweise aufgelöst werden, bald setzten dieselben neue Krystallflächen an. Es ist mir gelungen, bei ein und demselben Versuche die Voltaitkrystalle den einen Tag mit scharfen Kanten im Wachstumsstadium, den anderen Tag im Auflösungsstadium anzutreffen.

Die Voltaitkrystalle zeigen auch mancherlei Wachstumsstörungen. Oft war die Gegensläche zur Fläche, auf welcher die Krystalle auflagen, napfförmig vertieft. Mit Hilfe des binokularen Mikroskopes konnte ich feststellen, daß die derart ausgebildeten Krystalle sich nicht in der Mutterlauge, sondern an deren Rand oder deren Oberfläche gebildet hatten. Es waren also richtige Näpfe. Von den mannigfachen Gestalten dieser Näpfe sind hier in Fig. 4 und 5 zwei abgebildet. Fig. 4 stellt einen Napf auf der Oktaëdersläche, Fig. 5 einen solchen auf der Würfelsläche dar. Die Flächen, welche die Näpfe begrenzten, sind, da deren krystallographischer

Charakter nicht bestimmt werden konnte, unbezeichnet, während die Flächen der äußeren Umgrenzung das Krystall mit den Anfangsbuchstaben der jeweiligen Formen bezeichnet sind.

Fig. 4.

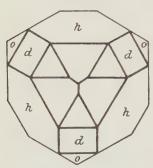
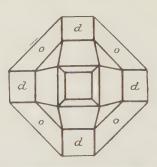


Fig. 5.



Oft sind Napfbildung und Kantenkerbung miteinander verbunden. Fig. 6 stellt einen solchen Krystall dar, der sich offenbar im Auflösungszustand

Fig. 6.

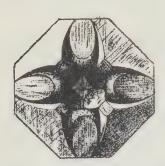
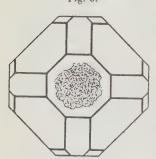




Fig. 8.



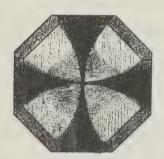
befunden hat, denn später zeigte die Kantenkerbe statt der gerundeten Begrenzungsflächen deutlich Facetten. Fig. 7 gibt ein ungefähres Bild einer durch das Wiedereinsetzen des Wachstums umgestalteten Kerbe. Diesen Wechsel von Facettierung und Flächenrundung zeigten auch alle Näpfe. Entbehrte der Krystall jede Andeutung einer Krystallfläche, so war auch der Napf an demselben nicht pyramiden-, sondern kegelförmig.

> Wenn näpfetragende Krystalle später in der Mutterlauge untersanken, so heilten die Näpfe wieder aus. Fig. 8 stellt einen solchen Krystall dar, bei dem die Würfelfläche im Begriffe ist, den Napf zu schließen.

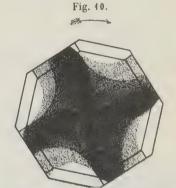
§ 76. Die optischen Eigenschaften der künstlichen Voltaitkrystalle. Die Voltaitkrystalle sind nur in dünnen Schichten flaschengrün durchsichtig. Sobald sie dicker werden, sind sie schwarz und undurchsichtig. Größere Krystalle zeigen öfters, obwohl sie am Rande undurchsichtig sind, doch ein helles Mittelfeld. Das Aufhellen dieses Mittelfeldes hängt offenbar mit der Napfbildung zusammen, da die näpfetragenden Krystalle selbstverständlich in der Mitte dünner sein müssen als am Rande.

Die Erscheinungen, welche Voltaitkrystalle zwischen gekreuzten Nicol zeigen, hat zum Teil J. Blaas schon vortrefflich beschrieben. Die oktaëdrischen Krystalle, die mit dem Würfel kombiniert sind, zeigen, wenn die Polkanten des Oktaëders parallel zu den Nikolschwingungen sind (Würfelstellung), ein schwarzes Kreuz auf hellem neutraltintenblauem Grund (Fig. 9).

Fig. 9.



Würfelstellung.



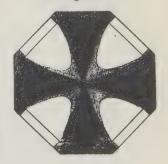
Drehung aus der Oktaederstellung in die Würfelstellung.

Dreht man nun das Präparat, so wandert das Kreuz mit. Doch nach einer Drehung von ungefähr 30° wird die Erscheinung undeutlich. Die schwarzen Balken nehmen anscheinend eine spiralige Form an (Fig. 40) und zwar

entweder im oder gegen den Sinn der Drehung des Ührzeigers, und wenn die Kanten des Würfels 45° mit den Nikolschwingungen bilden (Oktaëderstellung), so erscheint wieder ein schwarzes Kreuz, aber auf viel dunklerem Grunde (Fig. 44).

Wird der Krystall im Sinne des Uhrzeigers aus der Würfelstellung in die Oktaëderstellung gedreht, so ist die Spirale im Sinne der Drehung gewunden. Erfolgt aber die Drehung aus der Oktaëderstellung in die Würfelstellung, dann ist der Sinn der Windung der Spirale der Drehung des Präparates entgegengesetzt (Fig. 40).

Fig. 11.

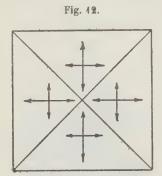


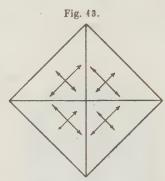
Oktaëderstellung.

Diese Erscheinung ist aber schon eine Folge der Kombination zweier anderer Erscheinungen. Prüft man nämlich die Krystalle mit quadratischem Querschnitt mittelst des Gipsblättchens, so sieht man stets eine deutliche Felderteilung. Die vier Dreiecksfelder, die aber nie scharf begrenzt sind, haben ihren Scheitel im Mittelpunkt des Krystalles, während die Kanten der quadratischen Umgrenzung die Basis bilden.

Ich konnte nun zwei Fälle unterscheiden:

- 1. Die größte optische Elastizitätsaxe ist senkrecht zur Umgrenzungskante (Fig. 12),
- 2. die größte optische Elastizitätsaxe ist parallel zur Umgrenzungskante (Fig. 13).





Beide Krystallarten werden dunkel, wenn die Umgrenzungskanten parallel zu den Nicolschwingungen sind.

Die Krystalle der 1. Art gehören dem kubischen, die der 2. Art dem oktaëdrischen Krystalltypus an.

Zeigen nun die Krystalle beide Formen, Würfel und Oktaëder, so sind beide Erscheinungen vereinigt (Fig. 14). Es sind dann acht Sektoren entwickelt. Sind nun die Würfelkanten parallel zu den Nicolschwingungen, so bilden die Sektoren mit den Würfelflächen das schwarze Kreuz und die

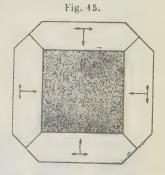
Fig. 44.

Oktaëdersektoren sind hell, und zwar werden sie bei Anwendung des Gypsblättchens gelb in der Einschiebrichtung derselben, blau senkrecht darauf. Nach einer Drehung um 45° kommen die Basalkanten des Oktaëders in Parallelstellung zu den Nicolschwingungen und jetzt bilden die Oktaëdersektoren das schwarze Kreuz, während die Würfelsektoren hell bleiben. Doch ist die Verteilung der Felder, die bei Anwendung des Gipsblättchen gelb und blau werden, jetzt gerade umgekehrt.

Krystalle, die auf {111} aufliegen, zeigen gleichfalls Felderteilung, nur sind hier in allen Feldern die kleineren optischen Elastizitätsaxen radial gestellt.

Sehr selten sind Krystalle, die, wie Fig. 45 versinnlichen soll, ein iso-

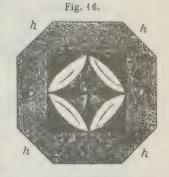
tropes Mittelfeld zeigen. Es waren immer Kombinationen vom Würfel und Rhombendodekaëder. Die Würfelfläche war isotrop, die Dodekaëderflächen waren doppeltbrechend und die Schwingungsrichtungen hatten hier dieselbe Lage und dieselben relativen Werte wie die der Würfelsektoren. In der sogenannten Würfelstellung waren diese Krystalle manchmal ganz dunkel, manchmal waren sie aber an den dreiflächigen Ecken des Rhombendodekaëders auch hell, was auf die beginnende Bildung der Oktaëdersektoren



hinweist. In letzterem Falle zeigten sie dann in der Oktaëderstellung eine Verdunkelung dieser Partien des Krystalles, In dieser Ausbildung sind die Voltaitkrystalle ganz deutlich Durchkreuzungsdrillinge optisch einaxiger negativer Individuen nach der vierzähligen Axe des Würfels.

Manchmal zeigten Kombinationen von {100} und {111}, die auf der Würfelfläche aufliegen, zwischen gekreuzten Nikols folgendes Bild. wegen seiner Dicke am Rande dunkle Krystall (Fig. 16) besitzt ein helles

Mittelfeld, dessen quadratische Umgrenzung nicht parallel zu den Basalkanten des Oktaëders, sondern um 45° dagegen verwendet waren. Die Diagonalen dieses Quadrates, dessen Kanter manchmal auch konvex waren, bildete ein schwarzes Kreuz von ganz eigentümlicher Form. Es begann in der Mitte schmal, schwoll dann an, um gegen die Ecken des Mittelfeldes wieder spitz zuzulaufen. Die Arme dieses Kreuzes waren durch hyperbolisch begrenzte Felder von blaugrauer Farbe verbunden. Der Rest des



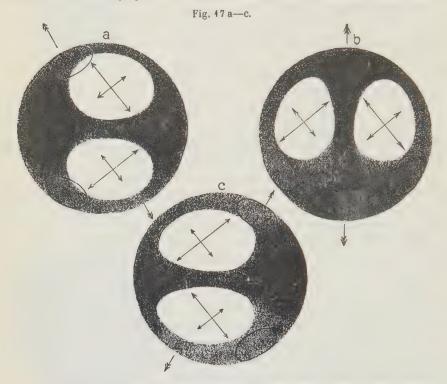
Mittelfeldes war hell und in ihm war manchmal noch eine rötliche hyperbolische Linie sichtbar. Die Prüfung mit dem Gypsblättchen lehrte, daß diese Teile des Mittelfeldes Würfelsektoren waren. Drehte man um 45°, so wurde das Mittelfeld dunkel und nur jene Partien, die früher das Kreuz bildeten, waren hell und besaßen die optische Orientierung der Oktaëdersektoren. Diese auffallend schöne optische Erscheinung dürfte mit der an den Voltaitkrystallen nicht seltenen Napfbildung im Zusammenhange stehen.

Die Sphärokrystalle zeigten zwischen den gekreuzten Nicol nicht minder verwickelte Erscheinungen.

Bei den flachen Scheibchen fällt, wenigstens in den mittleren Partien die kleinere optische Elastizitätsaxe mit der Längsrichtung der Fasern zusammen.

Unter den Sphärokrystallen von halbkugeliger Form gab es:

- 1. solche, welche ein schwarzes Kreuz zeigten, das sich nicht öffnete, und die sich ganz so verhielten wie die Krystalle mit würfelförmiger Krystalltracht;
- 2. solche, bei denen sich das schwarze Kreuz beim Drehen in zwei Hyperbeläste trennte, die aber selten vollkommen gleiche Krümmung besaßen. Manchmal gingen sie sogar in zwei gerade, parallele Linien über.



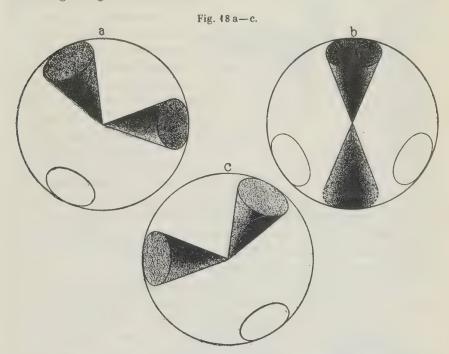
3. solche, die nur einen schwarzen Balken quer durch den Sphärokrystall erkennen ließen. Neben ihm waren zwei helle Felder. Um den schwarzen Balken aus der vertikalen Lage (Fig. 17b) in die horizontale (Fig. 17a u. c) überzuführen, ist immer eine Drehung von 30° notwendig. In den lichten Feldern haben die Schwingungsrichtungen jene relativen Werte, wie sie in Fig. 17 durch Doppelpfeile angegeben sind. Es wird deshalb bei Anwendung des Gypsblättchens vom Rot 1. Ordnung das eine Feld immer gelb, das andere blau.

Die Erklärung dieser Erscheinung fand ich erst, als die Sphärokrystalle Facetten anzusetzen begannen. Da ergab sich, daß die Sphärokrystalle

der 3. Art ungefähr auf der Oktaëdersläche, jene der 2. Art auf einer Rhombendodekaëdersläche und jene der 1. Art auf der Würfelsläche auflagen. Die Würfelsacetten sind in Fig. 17 und 18 als kleine Ellipsen angedeutet.

In Fig. 47 entsprechen somit die lichten Felder den Würfelsektoren und die schwarzen Balken folgen immer dem Zuge der Zone [{100}: {111}: {110}].

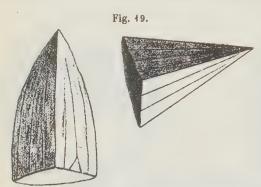
Ganz eigenartige Bilder boten die Sphärokrystalle 3. Art, wenn man sie zwischen gekreuzten Nicols im direkten Sonnenlicht betrachtete. Es traten dann ganz deutlich immer zwei kegelförmige Schatten hervor, die ihren Scheitel im Zentrum des Sphärokrystalles hatten und deren Basis die Würfelfacetten waren. Ihre gegenseitige Stellung bei  $0^{\circ}$ , + und -  $30^{\circ}$  geben die Zeichnungen Fig. 18a—c wieder.



Diese Schattenkegel verdanken sicherlich teilweise wenigstens der Reflexion des Lichtes an den Wänden der Anwachskegel nach der Würfelfläche ihre Entstehung.

§ 77. Die Auflösungserscheinungen. Alle bisher mitgeteilten Beobachtungen beweisen den sehr verwickelten Aufbau der anscheinend so einfachen Voltaitkrystalle aus nadelförmigen doppeltbrechenden Elementen, die sich wieder zu anwachspyramidenartigen Komplexen höherer Ordnung vereinen. Neue Belege für diese Art des Aufbaues erbringen auch die Auflösungserscheinungen. Wenn man die Mutterlauge, aus der sich Voltaitkrystalle abgeschieden haben, vorsichtig mit Wasser verdünnt, so werden die Voltaitkrystalle langsam wieder aufgelöst und man hat dann Gelegenheit, die Auflösungsvorgänge zu verfolgen. Diese Methode hat vor der Anwendung reinen Wassers noch den Vorzug, daß man mit derselben Substanzmenge den Vorgang der Auflösung und des Wachstums mehrmals studieren kann, weil sich ja infolge des Verdunstens der Lösung von selbst wieder die für die Voltaitbildung günstige Konzentration der Schwefelsäure einstellt.

Die Voltaitkrystalle zerfallen, mögen sie was immer für eine Gestalt besitzen, bevor sie ganz aufgelöst werden, in ein Haufwerk dreiseitiger



pyramidaler Gebilde (Fig. 19), die selbst wieder aus kleineren, dünnsäulenförmigen Elementen aufgebaut sind. Wo ich den optischen Charakter dieser Gebilde bestimmen konnte, fand ich merkwürdigerweise immer die kleinere optische Elastizitätsaxeparallel zu deren Höhe. Bei kugelig entwickeltem Habitus der Krystalle erkennt man ganz deutlich, daß zuerst

Auflösungskanäle sich bilden, die senkrecht zur Kugeloberfläche stehen und oft deutlich polygonale Umgrenzung erkennen lassen. Ähnliche Kanäle, die radial gegen das Zentrum verlaufen, entstehen auch bei Krystallen. Eine Bevorzugung gewisser Partien der Krystalle bei der Bildung dieser Kanäle konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden.

Geht die Auflösung bei einem Krystall sehr langsam vor sich, so werden gewisse Partien des Krystalles, weil sie schwerer löslich sind, sozu-

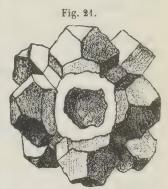


sagen herauspräpariert. Ein derartiges Gebilde ist in Fig. 20 dargestellt. Man erkennt an diesem Objekt ganz deutlich drei säulenförmige Partien, die sich unter 90° schneiden. Die Umgrenzung dieser Säulen ist eine quadratische und an der vertikalen Säule ist noch der Rest einer Napfbildung sichtbar. Diese Säulen sind so gestellt, daß die Diagonalen der Basisflächen zweier benachbarter Säulen in einer Ebene liegen. Die drei Säulen entsprechen jenen Partien des Krystalles, die äußerlich von den Würfelflächen be-

grenzt wurden. Die den Oktaëder- bzw. Dodekaëderstächen entsprechenden Anteile des Krystalles wurden mit größerem Erfolg weggelöst.

Als nach Verlauf einiger Stunden dieses Gebilde wieder zu wachsen begann, setzten sich an die vorhandenen Reste Krystallflächen an, so wie Fig. 21 zeigt. Dadurch ist der Aufbau dieses Voltaitkrystalles aus 7 Individuen, die sich durchkreuzen, deutlich zur Anschauung gebracht. Drei

entsprechen der Lage nach den vierzähligen Axen, vier den dreizähligen Axen regulärer Krystalle. Ob die an den einzelnen Gruppen auftretenden Krystallflächen krystallographisch analog sind oder nicht, war bei der Kleinheit des Gebildes nicht festzustellen. Beide Abbildungen 17 und 18 sind nur mit Hilfe der Camera lucida angefertigte Skizzen und können daher auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch erheben.



§ 78. Vergleich der Analyse des Schmölnitzer Voltaites mit anderen Voltaitanalysen.

Es erübrigt nun noch die bisher bekannt gewordenen Analysen natürlicher Voltaite, sowie die des künstlichen Voltaites von Abich 1) mit der Analyse des Schmölnitzer Voltaites zu vergleichen. Die betreffenden Analysen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	Mad	leni Zagh [Blaas]	Kremn	itz [Tschermak]	künstlich [Abich]	
	%	MolQuotient	%	MolQuotient	%	MolQuotient
SO <sub>3</sub>	49,12	0,614	48,0	0,600	48,32	0,604
$Fe_2O_3$	13,85	0,087 0,124	12,9	0,081 0,131	17,66	0,110 0,132
$Al_2O_3$	3,72	7 0,124	5,4	0,050	2,20	0,022 1 0,132
FeO	5,24	0,073 0,257	45,6	0,217	11,60	0,464
MgO	7,35	0,184		0,255		- } 0,20
$K_2O$	2,37		3,6	0,038	4,04	0,043 0,047
Na <sub>1</sub> O	1,62	0,026			0,25	0,004
$H_2O$	46,60	0,922	45,3	0,850	15,94	0,886
	99,87		400,5		99.84	

Der Schmölnitzer Voltait unterscheidet sich von diesen Voltaiten vor allem durch seinen Gehalt an Zink, Kupfer und Nickel. Obwohl Abich der Meinung ist, daß geringe Mengen von Kupfer die Voltaitbildung günstig beeinflussen und daher auch der Lösung, aus der ihm Voltaitkrystalle zu erzeugen gelang, Kupfervitriol zusetzte, gibt er doch in seiner Analyse kein Kupfer an.

Will man nun die Ergebnisse der Diskusion über die stöchiometrische Zusammensetzung des Voltaites von Schmölnitz auch auf die übrigen Voltait-

<sup>1)</sup> Berg- und hüttenmännische Zeitschr. (4842), 1, 269.

analysen anwenden, so soßt man dabei auf Schwierigkeiten, die hauptsächlich darin liegen, daß der Gehalt an Sesquioxyden hier stets größer ist als bei meiner Analyse und daß trotz des nahezu gleichen Gehaltes an Schwefelsäure und RoO3 der Gehalt an RoO und RO in den obigen Analysen bedeutenden Schwankungen unterworfen ist.

Es lassen sich aber auch wieder einige Analogien auffinden. So ist z. B. trotz des wechselnden RoOg-Gehaltes in meiner Analyse und der von Blaas das Verhältnis  $[R_2O + RO]$ :  $SO_3: H_2O = 1:2:3$ , was als ein Hinweis auf eine Vertretung von RO durch R2O aufgefaßt werden könnte.

Während aber beim Voltait von Schmölnitz

$$[R_2O + RO]: R_2O_3: SO_3: H_2O = 6:2:12:18$$

ist, ist beim Voltait von Madeni Zagh dieses Verhältnis = 5:2:10:15. Letzteres Molekularverhältnis ließe sich nun als die halbe Summe von

$$[R_2O + RO]: R_2O_3: SO_3: H_2O = 6:2:12:18$$

und

$$[R_2O + RO]: R_2O_3: SO_3: H_2O = 4:2:8:12$$

auffassen. Dieses letztgenannte Molekularverhältnis ist aber nichts anderes als das verdoppelte Molekularverhältnis des Metavoltins, dessen Formel  $K_2 Fe_2 [SO_4]_4 + 6 \text{ ag}^4$  lautet. Demnach könnte man den Voltait von Madeni Zagh als ein Gemenge von Voltait und Metavoltin deuten.

Eine gleiche Zerlegung läßt sich aber bei den zwei anderen Analysen nicht durchführen, weil bei diesen das für den Voltait von Schmölnitz und Madeni Zagh bezeichnende Verhältnis von

$$[R_2O + RO] : SO_3 : H_2O = 1 : 2 : 3$$

nicht besteht. Es ist nämlich beim Voltait von Kremnitz

$$[R_2O + RO]: R_2O_3: SO_3: H_2O = 3,88:2:9,16:12,98$$

beim künstlichen Voltait

$$[R_2O + RO] : R_2O_3 : SO_3 : H_2O = 3,18 : 2 : 9,13 : 13,42.$$

Wenn man aber die ein-, zwei- und dreiwertigen Basen als  $\overline{R}$  zusammenfaßt und mit  $SO_3$  und  $H_2O$  in ein Verhältnis setzt, so bekommt man:

beim Voltait von Madeni Zagh:  $RO: SO_3: H_2O = 2,2:2:3$ 

- » Kremnitz . » » 2,16:2:2,82
- >  $\Rightarrow$  Schmölnitz  $\Rightarrow$   $\Rightarrow$  2 : 2 : 3 künstlichen Voltait  $\Rightarrow$   $\Rightarrow$  2 : 2 : 2,94 Schmölnitz

also nahezu übereinstimmende Werte.

<sup>1)</sup> Dieser Formel entspricht eigentlich nur der künstliche Metavoltin, das sogenannte Maus'sche Salz. Der natürliche Metavoltin vom Vesuv weist einen Abgang von Kali gegen die Formel auf, und der Metavoltin von Madeni Zagh läßt sich überhaupt schwer auf diese Formel zurückführen und dürfte vielleicht nicht homogen gewesen sein.

Nicht unwichtig für die Deutung der Voltaitkonstitution scheint mir die Beobachtung zu sein, daß die Menge des Voltaites, der sich aus einer Auflösung des natürlichen Voltaites von Schmölnitz abschied, von der Menge der überschüssigen Schwefelsäure in der Mutterlauge abhängt, mit deren Zunahme auch die Menge des Voltaites im allgemeinen stieg. Immer aber war auch bei relativ hohem Schwefelsäuregehalt der Mutterlauge neben dem Voltait auch Rhomboklas vorhanden. Im vorliegenden Falle, wo doch die Bestandteile des Voltaites in der Lösung genau in demselben Mengenverhältnis wie im natürlichen Mineral vorhanden waren, sollte man erwarten, daß dieselben Elemente, die vor der Auflösung Voltait waren, auch beim Krystallisieren, wenn die Bedingungen gegeben sind, wieder zu Voltait zusammentreten. Dies ist aber hier nicht der Fall und er scheint mir, daß dies so zu deuten sei, daß im natürlichen Voltait kein chemisches Individuum vorliegt, sondern eine feste Lösung, an deren Zusammensetzung sich der theoretisch reine Voltait und ein Ferrisulfat beteiligen. Da die bei den künstlichen Krystallisationsversuchen obwaltenden Umständen sicherlich nicht ganz genau die gleichen waren, wie bei der Bildung des natürlichen Voltaites, so ging dort das Ferrisulfat nicht mehr mit dem Voltait eine feste Lösung ein, sondern trat wegen des großen Schwefelsäureüberschusses als Rhomboklas in Erscheinung, woraus aber nicht folgt, daß auch das im Voltait mitgelöste Ferrisulfat dieselbe Zusammensetzung gehabt hat.

Welche Zusammensetzung ist nun für den theoretisch reinen Voltait anzunehmen?

Wenn man von der schon früher erwähnten chemischen Analogie des Voltaits mit dem Ferrinatrit ausgeht — die sich ja beide nur aus stark schwefelsaurer Lösung abscheiden — so könnte man die Rolle, die bei der Absättigung der drei Wertigkeiten des Ferrihydroxydes das Radikal  $[NaSO_4-]$  beim Ferrinatrit spielt, beim Voltait den Radikalen:

$$[KSO_4 - \overset{\text{II}}{R} - SO_4 -], [HO\overset{\text{II}}{R}SO_4 -], \overset{\text{II}}{Fe} \langle \overset{SO_4}{SO_4} \text{ oder } HSO_4 \rangle$$

zuweisen.

Auf diese Weise gelangte ich zuerst zur Formel:

die das Verhältnis von  $K_2O:RO=4:4$  deshalb aufweist, weil der Voltait von Schmölnitz dasselbe Verhältnis zeigt. Im weiteren Verlaufe der Rechnung aber kam ich zur Erkenntnis, daß diese Formel nicht die richtige sein könne. Denn es ist beim Voltait von Madeni Zagh und Kremnitz der

Exponent  $\frac{RO}{K_2O}$  > als 4, ohne daß sich das Verhältnis  $R_2O:SO_3=1:8$  im

theoretisch reinen Voltait ändert. Es muß daher die Formel für den Voltait die Möglichkeit der Anlagerung von RO bieten, ohne daß zugleich eine

Erhöhung der Zahl der Schwefelsäuremoleküle eintritt. Gleichzeitig ergab die Rechnung, daß durch die Anlagerung von RO der Wassergehalt des Salzes weder erhöht noch erniedrigt werden darf. Beiden Forderungen wird Genüge geleistet, wenn man die Formel des RO-ärmsten Voltaites

$$KSO_4 - \stackrel{\text{II}}{R} - SO_4 - \stackrel{\text{III}}{R} \stackrel{SO_4H}{\stackrel{}{\sim}} + 5 \text{ aq} \dots \dots I$$

und die des RO-reichsten

schreibt.

In der Formel I ist das Verhältnis

$$R_2O:RO:\overset{\text{III}}{R_2}O_3:SO_3:H_2O=4:2:4:8:42$$

in der Formel II ist das Verhältnis

$$R_2O: RO: \overset{\text{III}}{R_2}O_3: SO_3: H_2O = 1:6:1:8:12.$$

Der Schmölnitzer Voltait würde dann beide Verbindungen in gleicher Molekülzahl enthalten.

$R_2O$	RO	$R_2O$	SO <sub>3</sub>	$H_2O$	
29	58	29	232	348	Voltait I
29	474	29	232	348	» II
58	232	58	464	696	Summe
58	236	99	585	872	beobachtet
_	4	44	424	476	Ferrisulfatrest

Es wäre demnach die Formel des im natürlichen. Voltait mitgelösten Ferrisulfates:  $Fe_2(SO_4)_3 + \frac{1}{2}$  aq. In dieser Formel sowie in der Formel des Voltaites ist  $SO_3: H_2O$  immer = 2: 3, was den Beobachtungen gut entspricht.

Legt man nun die eben gemachten Voraussetzungen der Berechnung der übrigen Voltaitanalysen zugrunde, so kommt man, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, zu einer recht befriedigenden Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

	$R_2O$	RO	$R_2O_3$	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		Mischungs- verhältnis
4	12	24	12	96	444	Voltait I	4
Zagh	38	228	38	304	456	» H	3,45
			72	216	324	Ferrisulfat	6
Madeni	50	252	122	616	924	berechnet	
2	50	257	124	614	922	beobachtet	

	$R_2O$	RO	$R_2O_3$	SO <sub>3</sub>	$H_2O$		Mischungs- verhältnis
	6	12	6	48	72	Voltait I	4
tz	34	204	34	272	408	> II	5,8
Kremnitz	_		90	270	405	Ferrisulfat	45
Kre	40	246	430	590	885	berechnet	
	38	217	134	600	855	beobachtet	_

Und auch der künstliche Voltait fügt sich ganz gut dieser Theorie ein:

$R_2O$	RO	$R_2O_3$	$SO_3$	$H_2O$		Mischungs- verhältnis
26	52	26	208	312	Voltait I	1,37
19	4 4 4	19	152	228	» II	4
	_	80	240	360	Ferrisulfat	4,21
45	166	125	600	900	berechnet	
47 •	161	132	604	886	beobachtet	

Daß sich vier Voltaitanalysen, die zu den verschiedensten Zeiten (1842 Abich, 1867 Tschermak, 1883 Blaas, 1913 Scharizer) ausgeführt wurden, so gut der obengemachten Annahme fügen, ist wohl ein Beweis dafür, daß dieser Annahme eine gewisse Berechtigung zukommt. Wieweit aber diese Erklärung der Voltaitanalysen der Wirklichkeit entspricht, werden erst synthetische Versuche zeigen.

Graz, Min. Inst. d. Univ., im Februar 1914.

# XI. Das Raumgitter des Kalkspates.

Von

#### A. Johnson in Kiel.

(Mit 4 Textfiguren.)

#### Inhalt.

I.	Einleitung	. 4	48
II.	Die Schiebung des Kalkspates	. 4	50
	A. Die Schiebung in rhomboëdrischen Raumgittern.	. 4	50
	a) Analytische Ableitung	. 4	50
	b) Geometrische Betrachtungen	. 4	56
	B. Die Schiebung in hexagonal-holoëdrischen Raumgittern	. 4	58
	C. Über eine Beziehung zwischen den beiden Kreisschnittsebenen jeder ein	1-	
	fachen Schiebung	. 4	59
III.	Resultate	. 4	61

#### I. Einleitung.

Das Innere des durch einfache Schiebung deformierten Krystallteiles ist erfahrungsgemäß ident mit der undeformierten Partie, ausgenommen die Orientierung im Raum. Folglich erfährt auch das Raumgitter lediglich eine Umorientierung im Raum. Drei Kanten  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  des Krystalles gehen in X', Y', Z' über, welche nach ihrer gegenseitigen Lage und nach den von der Einheitsfläche auf ihnen bestimmten Abschnitten ident mit den Axen X, Y, Z des undeformierten Krystalles sind.

Dieser Übergang läßt sich auf eine von sonstigen Bewegungen freie Schiebung zurückführen. Da nun aber auch das Raumgitter durch drei Richtungen samt drei Einheitsschnitten, nämlich durch die dreierlei Kanten eines primitiven Parallelepipeds, vollständig bestimmt ist, so muß sich auch die geforderte Umorientierung des Raumgitters im Raum als Folge einer reinen Schiebung darstellen lassen.

Erfährt also eine Kante eine Drehung, so müssen die vor der Drehung in ihr gelegenen Gitterpunkte auch nach der Drehung in ihr liegen. Erfährt eine auf der Kante abgegrenzte Strecke L eine Verlängerung oder Verkürzung auf L', so muß der primitive Abstand D ihrer Gitterpunkte

in D' übergehen derart, daß  $\frac{D'}{D}=\frac{L'}{L}$  ist. Zugleich läßt sich die Strecke S berechnen, welche zwei rationale Koordinatenebenen XY und YZ vor der Schiebung auf jener Kante bestimmen, und ebenso die Strecke S', welche die Ebenen X' Y' und Y' Z' auf der durch die Schiebung gedrehten Kante abschneiden, wenn man den Koordinatenursprung in der Gleitsläche fixiert. Dann ist

$$\frac{S'}{L'}: \frac{S}{L} = \frac{S'}{D'}: \frac{S}{D} = \zeta': \zeta, (I)$$

wo  $\zeta$  und  $\zeta'$  die Zahl der Gitterpunkte auf der Strecke S vor der Schiebung und auf der Strecke S' nach der Schiebung bedeuten.

Führen wir nunmehr ein irgendwie beschaffenes und zu X, Y, Z irgendwie orientiertes Raumgitter in die Betrachtung ein, so können wir das Verhältnis  $\zeta:\zeta'$  aus Beschaffenheit und Orientierung dieses Raumgitters sowie den Indices der Strecken S und S' berechnen. Dieser Wert  $\frac{\zeta}{\zeta'}$  muß mit dem unabhängig vom Raumgitter aus Gleichung (I) berechneten übereinstimmen; andernfalls gestattet das eingeführte Raumgitter infolge seiner Beschaffenheit oder infolge seiner Orientierung zu den beiden Kreisschnittsebenen des Deformationsellipsoïdes die geforderte Schiebung nicht.

Ist die Ebene der Schiebung rational, so betrachtet man die Deformation einer in dieser Ebene gelegenen Kante und erhält dann auf obigem Wege Bedingungen, denen das Gitter in der Ebene der Schiebung gehorchen muß. So hat Mügge¹) die Ebene (004) pseudotetragonaler und pseudohexagonaler Krystalle des rhombischen Systems untersucht, welche Schiebungen mit den Kreisschnittebenen  $K_1 = (110)$  und  $K_2 = (110)$ , bzw.  $K_1 = (110)$  und  $K_2 = (110)$  eingehen. Mit dem ersteren Schiebungstyp ist sowohl ein in (004) rektanguläres als auch ein in (004) rhombenförmiges Gitter verträglich, und das Verhältnis der Seitenlängen der primitiven Rechtecke oder der Diagonalen der primitiven Rhomben läßt sich angeben. Mit dem zweiten Schiebungstyp sind zwei in (004) rhombenförmige Gitter verträglich, und das Längenverhältnis der Diagonalen des primitiven Rhombus läßt sich für jedes von beiden angeben. Im übrigen ist für diese Schiebungstypen durch das Gitter in (004) das gesamte Raumgitter nicht definiert.

Da nun die Schiebung des Kalkspates nach  $K_1=(014)$  mit  $K_2=(100)$  symmetrisch zur Ebene (014) (Ebene der Schiebung) verläuft und ein rhomboëdrisches Raumgitter durch das ebene Gitter in (014) eindeutig bestimmt ist, so wird im folgenden die Deformation untersucht, welche alle überhaupt denkbaren rhomboëdrischen und hexagonalen Gitter in (014) des Kalkspates durch dessen Schiebung erfahren.

<sup>1)</sup> O. Mügge, N. Jahrb. Blge., 1901, 14, 291. - Ausz. diese Zeitschr. 37, 629.

## II. Die Schiebung des Kalkspates.

## A. Die Schiebung in rhomboëdrischen Raumgittern.

## a) Analytische Ableitung.

Für die ganze folgende Untersuchung (Kapitel II und III) soll folgendes Koordinatensystem, das mir am zweckmäßigsten erschien, Geltung haben.

Wir transformieren die Koordinaten von dem Miller'schen System auf unser neues, indem wir (111) zur XY-Ebene (001),  $(0\overline{1}1)$  zur XZ-Ebene (010) und  $(\overline{2}11)$  zur YZ-Ebene (100) wählen und die positive Grundrhom-

boëderfläche (100) mit (101) bezeichnen.

Die Gleitrichtung erhalte das unbestimmte Symbol  $\sigma_1 = [2 \, lo \, h]$ , die zweite Kreisschnittsebene  $K_2 = (ho \, l)$ . Dann geht eine Fläche  $(p \, q \, r)$  durch die einfache Schiebung in  $(p' \, q' \, r')$  über, wo

$$\begin{array}{l} p' = h l p + 2 \, h^2 \, r \\ q' = - \, 3 \, h \, l \, q \\ r' = 4 \, l^2 - h l \, r \end{array} \right\} ({\bf A})$$

Jetzt betrachten wir mitHilfe von Fig. 1, welche die Ebene (010)

der Schiebung darstellt, die Drehung der Spur von (pqr) bei dem Übergang in (p'q'r'), die Änderung der Länge L dieser Spur in L' sowie die Strecken S und S', welche vor der Schiebung von den Axen X und Z auf der Spur von (pqr) bzw. nach der Schiebung von den Axen X' und Z' auf der Spur von (p'q'r') bestimmt werden, wofern man, wie Fig. 1 zeigt, den Koordinatenursprung in der Gleitfläche fixiert und ihn dadurch dem Einfluß der Schiebung entzieht.

Den Abschnitt der Einheitsrhomboëderfläche (404) auf X setzen wir gleich 4, derjenige auf Z heiße c.

Aus Fig. 1 ergibt sich für (pqr) vor der Schiebung

$$F = \frac{2l}{r} \sqrt{r^2 + p^2 c^2}$$

und

$$L: F = hc: \left(h + \frac{2lp}{r}\right)c = \frac{hr}{hr + 2lp},$$

mithin

$$L = \frac{2hl\sqrt{r^2 + p^2c^2}}{hr + 2lp}.$$

Analog gilt nach der Schiebung für (p'q'r')

$$L' = \frac{2hl \sqrt{r'^2 + p'^2 c^2}}{hr' + 2lp'}$$

Ferner ist

$$S = \frac{\sqrt{r^2 + p^2 c^2}}{p \, r} \text{ und } S' = \sqrt{\left(\frac{q'}{p'}\right)^2 + \left(\frac{q'}{r'}\right)^2 c^2} \, .$$

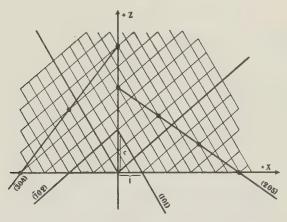
Setzt man in diese Ausdrücke von L, L', S, S' für p', q', r' die Funktionen (A) von Seite 450 ein, so folgt

$$S: S' = \sqrt{r^2 + p^2 c^2}: \sqrt{\frac{(3 \, h \, l \, p \, r)^2}{(h \, l \, p \, + \, 2 \, h^2 \, r)^2} + \frac{(3 \, h \, l \, p \, r)^2 \, c^2}{(4 \, l^2 \, p \, - \, h \, l \, r)^2}} \tag{B}$$

und

$$\frac{S'}{L'}: \frac{S}{L} = 9 h^2 l^2 p \, r: (h l p + 2 h^2 r) (4 l^2 p - h l r). \tag{C}$$

Fig. 2.



Es ist aber  $\frac{S'}{L'}$ :  $\frac{S}{L} = \frac{\zeta'}{\zeta}$ , wo  $\frac{\zeta'}{\zeta}$  das bei homogener Deformation eines Raumgitters herrschende Verhältnis der Anzahl Gitterpunkte auf S' und auf S darstellt. Denken wir uns nunmehr das primitive Rhomboëder des Raumgitters identisch mit dem positiven Einheitsrhomboëder, so ist (101) die zur Ebene (010) der Schiebung normale Fläche des primitiven Raumgitterrhomboëders. Es ist jetzt zu untersuchen, welche Werte h und l der zweiten Kreisschnittsebene (hol) oder der Gleitrichtung [2loh] das soeben geforderte Verhältnis von  $\zeta'$ :  $\zeta$  liefern.

Das durch das Einheitsrhomboëder definierte Raumgitter ist in der Ebene (040) der Schiebung, wie Fig. 2 veranschaulicht, folgendermaßen beschaffen. Auf der Strecke S, welche auf den Axen X und Z nach Gleichung

(B) die Abschnitte r und pc bildet, liegen m Gitterpunkte, wo m der größte gemeinsame Teiler der beiden Ausdrücke

$$2p + r \tag{I}$$

und

$$2p - 2r \tag{II}$$

ist.

Dieses gilt allgemein, welche positiven oder negativen ganzen Zahlen man auch für p und r einsetzt. Fig. 2 zeigt z. B., daß die Spur von (205) drei Gitterpunkte, diejenige von (304) zwei Gitterpunkte besitzt; in der Tat ist der größte Divisor von 4+5 und 4-40 gleich drei, derjenige von -6+4 und von -6-8 gleich zwei.

Analog liegen auf der Strecke S', welche nach Gleichung (B) auf den Axen X' und Z' die Abschnitte

$$\frac{3 \, h l p \, r}{h l p + 2 \, h^2 r} \text{ und } \frac{3 \, h l p \, r c}{4 \, l^2 p - h l r}$$

bestimmt, m' Gitterpunkte, wo m' der größte gemeinsame Teiler der beiden Ausdrücke

$$\frac{6 h l p r}{4 l^2 p - h l r} + \frac{3 h l p r}{h l p + 2 h^2 r} \tag{III}$$

und

$$\frac{6 \, h l p \, r}{4 \, l^2 p - h l r} - \frac{6 \, h l p \, r}{h \, l p + 2 \, h^2 r} \tag{IV}$$

ist. Es muß aber das Raumgitter der Bedingung  $m': m = \zeta': \zeta$  gehorchen. Multipliziert man daher die Ausdrücke (III) und (IV) mit  $\zeta$ , so wird ihr größter gemeinsamer Teiler statt m' nunmehr  $m'\zeta = m\zeta'$  sein. Dividiert man schließlich diese mit  $\zeta$  multplizierten Ausdrücke (III) und (IV) sowie ihren größten gemeinsamen Divisor  $m\zeta'$  mit 3hlpr, so folgt, daß die beiden Ausdrücke

$$2h(lp+2hr)+l(4lp-hr) \tag{V}$$

und

$$2h(lp + 2hr) - 2l(4lp - hr)$$
 (VI)

als größten gemeinsamen Teiler M haben, wo

$$M = 3hlm. (VII)$$

Jetzt ist zu ermitteln, welche Werte der größte Teiler m der beiden Ausdrücke (I) und (II) sowie derjenige M der beiden Ausdrücke (V) und (VI) annehmen können.

Für das Folgende machen wir hinsichtlich der Werte p und r eine Einschränkung  $(\alpha)$ , welche wir am Schlusse dieses Kapitels  $\alpha$  ausdrücklich wieder aufheben.

(a) 
$$\begin{cases} p \gtrsim r \\ |p| > |3| \\ |r| > |3| \\ p \text{ absolut prim} \\ r \text{ absolut prim} \\ h, l, p, r \text{ relativ prim.} \end{cases}$$

Da h und l des Symbols  $(hol) = K_2$  offenbar relativ prim sein müssen, so bedeutet die Festsetzung ( $\alpha$ ) keine Einschränkung der Freiheitsgrade von h und l.

Es ist also m der größte gemeinsame Divisor der beiden Ausdrücke 2p+r und 2p-2r.

Suchen wir dann den größten gemeinsamen Teiler M der Ausdrücke (V) und (VI). Setzt man  $M = \mu \nu \varrho$ , so ist

 $\mu$  der größte Divisor von lp + 2hr und 4lp - hr;  $\mu$  muß stets ungerade sein, da h und l relativ prim.

 $\nu$  der größte Divisor von 2hx + lx und 2hx - 2lx, wenn wir  $\frac{lp + 2hr}{u}$ = x und  $\frac{4lp-hr}{\mu} = x$  setzen und zunächst h und x, sowie l und xals relativ prim betrachten.

 $\varrho$  bei geradem l der größte Teiler von  $\frac{l}{2}$  und lp+2hr, bei geradem hder größte Teiler von h und 2lp - hr.

Wir erhalten hieraus für m,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\varrho$  die folgenden Möglichkeiten  $(\beta)$ ,  $(\gamma)$ ,  $(\delta)$ ,  $(\delta_1)$ ,  $(\delta_2)$ ,  $(\delta_3)$ , welche zugleich gewisse Bedingungen für h und l in sich schließen.

- $\begin{cases} m = 1 \\ m = 3 \end{cases}$   $\begin{cases} \mu = 1 \\ \mu = 3 \\ \mu = 9 \end{cases} h \text{ und } l \text{ sind nicht durch } 3 \text{ teilbar.}$  $\begin{cases} \nu = 1; \ h \ \text{und} \ l \ \text{ungerade}. \\ \nu = 2; \ h \ \text{gerade} \ \text{und} \ l \ \text{ungerade} \ \text{oder} \ \text{umgekehrt}. \\ \nu = 3; \ h \ \text{und} \ l \ \text{ungerade} \ \text{und} \ \text{nicht} \ \text{durch} \ 3 \ \text{teilbar}. \\ \nu = 6; \ h \ \text{gerade} \ \text{und} \ l \ \text{ungerade} \ \text{oder} \ \text{umgekehrt};$
- weder h noch l durch 3 teilbar.  $\begin{cases} \varrho = 1; \ l = 2l', \text{ wo } l' \text{ ungerade}; \ h \text{ ungerade}; \ \nu = 2 \text{ oder } \nu = 6. \\ \varrho = 1; \ h \text{ und } l \text{ ungerade}; \ \nu = 4 \text{ oder } \nu = 3. \\ \varrho = 1; \ h = 2h', \text{ wo } h' \text{ ungerade}; \ l \text{ ungerade}; \ \nu = 2 \text{ oder } \nu = 6. \\ \varrho = 2; \ l = 4l_1, \text{ wo } l_1 \text{ irgend eine ganze Zahl}; \ h \text{ ungerade}; \ \nu = 2 \\ \text{oder } \nu = 6. \\ \varrho = 2; \ h = 8h_1, \text{ wo } h_1 \text{ irgend eine ganze Zahl}; \ l \text{ ungerade}; \ \nu = 2 \\ \text{oder } \nu = 6. \end{cases}$

- $(\delta_3)$   $\rho = 4$ ; h = 4h', wo h' ungerade; l ungerade;  $\nu = 2$  oder  $\nu = 6$ . Da nach (VII) M = 3hlm und nach (VIII)  $M = \mu \nu \rho$ , so folgt

$$h l = \frac{\mu \nu \varrho}{3 m}, \tag{IX}$$

und man erhält Tabelle T.

Tabelle T.

				1			
μ	ν	Q	M	m		m	= 3
į.		8	111	· h	1	h	l
				1			
4	4	4	4				_
4	3	4	3	4	4	_	
4	2	4	2	_	_	_	_
4	6	4	6	2 oder 1	1 oder 2	_	
3	4	4	3	4	4		
3	3	4	9		_	4	4
3	2	4	6	2 oder 4	4 oder 2		_
3	6	4	48		_	4 oder 2	2 oder 4
9	4.	4	9			4	4
9	3	4	27	_	_	_	
9	2	4	48	_	_	4 oder 2	2 oder 1
9	6	4	54	_		_	_
4	2	4	2		_	_	
3	2	4	6	2 oder 4	4 oder 2		
9	2	4	18			4 oder 2	2 oder 4
4	2	2	- 4	_			_
3	2	2	42	4	4		
9	2	2	36	_		4	4
4	6	2	42	4	4	_	_
3	6	2	86	_		4	4
9	6	2	108	_		_	
4	2	4	8	_	_		-
3	2	4	24	_	_	_	_
9	2	4	72	_			_
4	6	4	24	_	_	_	_
3	6	4	72			_	_
9	6	4	216		_	nonest.	. —

Es kann also in dem Symbol (hol) der zweiten Kreisschnittsebene und in dem Symbol [2loh] der Gleitrichtung h nur die Werte 1 oder 2, l nur die Werte 1, 2 oder 4 annehmen, wenn sich die Schiebung in einem rhomboëdrischen Raumgitter vollzieht, dessen primitives Rhomboëder wir al. Einheitsrhomboëder betrachten.

Um über die Vorzeichen von h und l zu entscheiden, setzen wir in unsere beiden Ausdrücke

$$2h(lp+2hr)+l(4lp-hr) \tag{V}$$

und

$$2h(lp + 2hr) + 2l(4lp - hr)$$
 (VI)

irgend welche, den Bedingungen ( $\alpha$ ) (Seite 152) genügenden Werte für p und r ein, berechnen für diese den größten Teiler m der beiden Ausdrücke

$$2p + r \tag{I}$$

und

$$2p - 2r \tag{II}$$

und erinnern uns, daß die Ausdrücke (V) und (VI) durch 3hlm teilbar sein müssen. Setzen wir nacheinander alle vier Wertepaare von h und l der Tabelle T in die Ausdrücke (V) und (VI) ein, so ergibt sich, daß diese nur dann durch 3hlm teilbar sind, wenn  $K_2 = (hol) = (101)$ , (102), (104) oder (201) ist.

Aus diesen Symbolen erhalten wir die Bravais'schen dadurch, daß wir hinter den 2. Index den 4. Index mit umgekehrtem Vorzeichen einfügen. Somit ergeben sich folgende vier Paare von Kreisschnittsebenen  $K_2 = (h \circ \bar{h} l)$  und  $K_1 = (\bar{h} \circ h \circ l)$ :

K <sub>2</sub> (Bravais)	K <sub>1</sub> (Bravais)	$K_2$ (Miller)	K <sub>1</sub> (Miller)
(1011)	(1012)	(400)	(014)
(1012) (1014)	(4074) (7048)	(011) (211)	(244) (233)
(2021)	(4074)	(144)	(400)

Da diese Symbole die einzigen möglichen Lagen zweier Kreisschnittsebenen  $K_1 = (\bar{h}oh2l)$  und  $K_2 = (ho\bar{h}l)$  gegenüber einem rhomboëdrischen Raumgitter mit dem primitiven Rhomboëder  $\{10\bar{1}1\}$  darstellen, so erhält man, indem man  $K_1 = (\bar{1}012)$  und  $K_2 = (\bar{1}0\bar{1}1)$  setzt, für Kalkspat vier mögliche rhomboëdrische Raumgitter, deren Winkel und Orientierung durch folgende vier primitiven Rhomboëder R eindeutig definiert sind.

R (Bravais)	R (Miller)
(4074)	(400)
(2021)	(444)
(4041)	(311)
(1012)	(044)

Diese Ableitung von vier möglichen rhomboëdrischen Raumgittern des Kalkspates erfolgte auf Grund einer Einschränkung ( $\alpha$ ) (S. 152) der Freiheitsgrade der Indices p und r einer variabeln Fläche (pqr). Man kann aber nunmehr die gefundenen vier Indicespaare h und l der zweiten Kreisschnittsebene nacheinander in die Ausdrücke (V) und (VI) (S. 152) einsetzen und sieht dann leicht, daß diese beiden Ausdrücke stets M=3hlm als größten gemeinsamen Teiler haben, wofern nur p und r relativ prim sind.

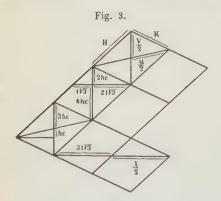
Durch diese Aufhebung der Einschränkungen ( $\alpha$ ) haben wir die Deformation aller Gitterlinien innerhalb der Ebene der Schiebung eines beliebigen rhomboëdrischen Raumgitters und somit die Deformation des gesamten Raumgitters untersucht.

Folglich sind mit der Schiebung des Kalkspates nicht nur keine anderen rhomboëdrischen Raumgitter als die obigen vier verträglich, sondern es werden diese vier Raumgitter durch die Schiebung des Kalkspates in sich selbst übergeführt.

#### b) Geometrische Betrachtungen.

Schneidet in der Ebene (010) der Schiebung eine Rhomboëdersläche (por) auf der X-Axe den Abschnitt r und auf der Z-Axe den Abschnitt pc ab, so bestimmen diese beiden Axen auf der Spur von (por) in (010) eine Strecke S. Auf dieser Strecke S liegen m Gitterpunkte des durch das primitive Rhomboëder (101) bestimmten Raumgitters, wo m der größte gemeinsame Teiler von 2p+r und 2p-2r ist (Fig. 2). Es ist aber m=1,2,3 oder 6; folglich ist auf jeder beliebigen Strecke der Punktabstand des Gitters gleich  $S,\frac{S}{2},\frac{S}{3}$  oder  $\frac{S}{6}$ . Da nun m=6 nur dann möglich ist, wenn r gerade, so bildet die Spur von ( $\overline{102}$ ) die kürzeste aller durch den Punktabstand  $\frac{S}{6}$  ausgezeichneten Strecken S. Folglich ist der

Punktabstand auf der Spur von  $(\overline{1}02)$  kleiner als derjenige auf der Spur irgend einer anderen Fläche (por). Der minimale Punktabstand innerhalb (010) kann also nur auf der Spur von  $(\overline{1}02)$  oder auf der Spur einer der beiden nicht in X bzw. Z einschneidenden Flächen (004) und (100) liegen,



d. h. entweder in der Polkante [201] des primitiven Raumgitterrhomboëders oder in der dreizähligen Axe [001] oder in der Richtung [100] senkrecht zu der dreizähligen und einer zweizähligen Axe des Gitters.

Wir nennen in dem primitiven Raumgitterrhomboëder (hol) den Punktabstand auf der Polkante K, auf der Höhenlinie der Rhomboëderfläche H, auf der dreizähligen Vertikalaxe V, auf der Verbindungslinie zweier einander gegenüberliegender Seiten-

ecken Q, schließlich in der Richtung normal zu der dreizähligen und einer zweizähligen Axe N. Dann fließen aus der Fig. 3, welche die Ebene (010) der Schiebung darstellt, folgende Relationen.

$$H^{2} = 16 h^{2} c^{2} + 12 l^{2}$$

$$K^{2} = 4 h^{2} c^{2} + 12 l^{2}$$

$$X^{2} = 108 l^{2}$$

$$Q^{2} = 4 h^{2} c^{2} + 48 l^{2}$$

$$V^{2} = 36 h^{2} c^{2},$$

wo c der Vertikalaxenabschnitt des Grundrhomboëders (101) ist.

Hieraus ergeben sich folgende Bedingungen für Richtung und Länge des minimalen Punktabstandes  $\Delta$  in (040) des Raumgitters (hol):

$$\frac{\frac{l}{h} > \frac{2cV\overline{2}}{V\overline{3}}}{\frac{2cV\overline{2}}{V\overline{3}}} \qquad \Delta = V$$

$$\frac{\frac{2cV\overline{2}}{V\overline{3}} > \frac{l}{h} > \frac{c}{2V\overline{2}V\overline{3}}}{\frac{l}{h} < \frac{c}{2V\overline{2}V\overline{2}}} \qquad \Delta = K$$

Diese Beziehungen gelten für h und lohne Vorzeichen.

Nun erfahren aber in der Ebene der Schiebung stets alle den stumpfen Winkel der beiden Kreisschnittebenen  $K_1$  und  $K_2$  irgend wie teilenden Strecken durch die Schiebung eine permanente Elongation, alle den spitzen Winkel von  $K_1$  und  $K_2$  irgendwie teilenden Strecken eine permanente Kontraktion. Folglich kann die Richtung kleinsten Punktabstandes niemals in dem spitzen Winkel der beiden Kreisschnittebenen einer einfachen Schie-

bung liegen.

Setzen wir z. B. das primitive Raumgitterrhomboëder (hol) des Kalkspates gleich dessen negativem Grundrhomboëder (701), so wird |h| = |l| = 1; da nun für Kalkspat c = 0.85430 gilt, so folgt

$$\frac{2c\sqrt{2}}{\sqrt{3}} > \frac{l}{h} > \frac{c}{2\sqrt{2}\sqrt{3}}$$

und hieraus  $\Delta = K$ , d. h. der minimale Punktabstand liegt in der Pol-

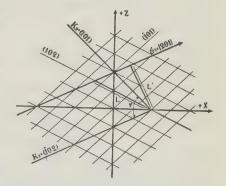


Fig. 4.

kante des negativen Grundrhomboëders; diese teilt aber, wie Fig. 4 zeigt, den spitzen Winkel von  $K_1 = (\overline{1}02)$  und  $K_2 = (\overline{1}01)$  und erfährt demnach durch die Schiebung eine permanente Kontraktion, was nach obigem unmöglich ist.

Das negative Grundrhomboëder des Kalkspates kann also nicht das primitive Rhomboëder seines Raumgitters darstellen, was im Einklang mit der analytischen Ableitung steht.

#### B. Die Schiebung in hexagonal-holoëdrischen Raumgittern.

Wir wählen wieder das bisherige Koordinatensystem, sodaß  $K_1 = (\bar{h} \, o \, 2 \, l)$  und  $K_2 = (h \, o \, l)$  werden, und bewegen uns wieder in der Ebene (010) der Schiebung. Das Gitter in (010) ist jetzt rektangulär, die Seiten der primitiven Rechtecke liegen parallel X und Z.

Auf S. 151 erhielten wir folgende Gleichung

$$\frac{\zeta'}{\zeta} = \frac{9 h^2 l^2 pr}{(h lp + 2 h^2 r) (4 l^2 p - h lr)}.$$
 (C)

Hierin bedeutet  $\frac{\zeta}{\zeta'}$  das Verhältnis der Anzahl Gitterpunkte auf den Strecken S und S', welche vor der Deformation von den Axen X und Z auf der Spur der Fläche  $(p\,qr)$  in (010) und nach der Deformation von den Axen X' und Z' auf der Spur von  $(p'\,q'\,r')$  in (010) gebildet werden, falls der Koordinatenursprung in der Gleitsläche fixiert ist. Da nun (nach S. 150) die Strecke S auf X und Z die Längen r und pc abschneidet und die Strecke S' auf X' und Z' die Längen

$$x' = \frac{3 h l p r}{h l p + 2 h^2 r} \text{ und } x' = \frac{3 h l p r c}{4 l^2 p - h l r},$$

so ist, wenn p und r relativ prim,  $\zeta=4$ . Folglich ist die rechte Seite der Gleichung (C) gleich  $\zeta'$ ; die von S' auf den Axen X' und Z' bestimmten Längen x' und x' müssen so viel Gitterpunkte enthalten, daß deren Anzahlen als größten gemeinsamen Teiler  $\zeta'$  haben, sodaß also  $\zeta'$  der

größte gemeinsame Teiler von x' und  $\frac{x'}{c}$  ist. Multipliziert man jetzt  $\zeta'$ , x'

und  $\frac{z'}{c}$  mit  $\frac{(hlp+2h^2r)(4l^2p-hlr)}{3hlpr}$ , so folgt, daß  $4l^2p-hlr$  sowie  $hlp+2h^2r$  als größtes gemeinsames Maß 3hl haben müssen. Mithin soll

4 lp - hr durch 3h teilbar

und

lp + 2hr durch 3l teilbar

sein.

Da h und l relativ prim zueinander sein sollen, so können wir, ohne deren Freiheitsgrade zu beschränken, für p und r wieder die Bestimmungen ( $\alpha$ ) (S. 152) treffen.

$$(\alpha) \begin{cases} p \geqslant r \\ |p| > |3| \\ |r| > |3| \\ p \text{ absolut prim} \\ r \text{ absolut prim} \\ h, l, p, r \text{ relativ prim.} \end{cases}$$

Dann muß, damit 4lp - hr durch 3h teilbar sei, 4 durch h teilbar sein; abgesehen von Vorzeichen muß also sein h = 1, 2 oder 4. Ebenso muß, damit lp + 2hr durch 3l teilbar sei, 2 durch l teilbar sein; abgesehen vom Vorzeichen muß also sein l = 4 oder 2. Daraus folgen für h und l folgende 8 Wertepaare.

h	l
4	4
2	1
4	1
1	2

h	l
7	1
2	4
4 .	1
7	2

Durch Einsetzen dieser Werte in die beiden Ausdrücke 4 lp - hr und lp + 2 hr ergeben sich folgende 8 Paare von Ausdrücken

4 p — r	p+2r
4 p — 2 r	p+4r
4p - 4r	p+8r
8p-r	2p + 2r

4p+r	p — 2 r
4p+2r	p - 4 r
4p+4r	p-8r
8p+r	2p-2r

Nach obigem muß mindestens eines dieser 8 Paare von Ausdrücker durch 3 teilbar sein, wenn man für p und r zwei beliebige den Bedingungen  $(\alpha)$  gehorchende positive oder negative Werte einsetzt. Da dieses aber offenbar nicht zutrifft, so wird kein einziges hexagonalholoëdrisches Gitter durch die Schiebung des Kalkspates in sich übergeführt.

# C. Über eine Beziehung zwischen den beiden Kreisschnittsebenen jeder einfachen Schiebung.

Durch einfache Schiebung nach rationaler Gleitsläche (hkl) muß jeder Gitterpunkt  $[\mu_1 \nu_1 \varrho_1]$  so verschoben werden, daß er symmetrisch zu einem nicht verschobenen Gitterpunkt  $[\mu_2 \nu_2 \varrho_2]$  in bezug auf die Gleitsläche (hkl) zu liegen kommt. Folglich muß die Gleitsläche die Strecke zwischen den beiden Punkten  $[\mu_1 \nu_1 \varrho_1]$  und  $[\mu_2 \nu_2 \varrho_2]$  halbieren, und diese Strecke muß parallel der Grundzone [uvw] liegen, wie F. Wallerant in einfacher Weise gezeigt hat. Diese zwei Forderungen drücken sich analytisch so aus:

$$h(\mu_1 + \mu_2) + k(\nu_1 + \nu_2) + l(\varrho_1 + \varrho_2) = 0$$
 (I)

$$(\mu_1 - \mu_2) : (\nu_1 - \nu_2) : (\varrho_1 - \varrho_2) = u : v : w.$$
 (II)

<sup>1)</sup> F. Wallerant, Cristallographie, p. 40, Paris 1909.

Löst man diese Gleichungen nach  $\mu_2$ ,  $\nu_2$ ,  $\varrho_2$  auf, so folgt

$$\begin{split} \mu_2 &= \mu_1 - 2u \; \frac{h \, \mu_1 + k \, \nu_1 + l \, \varrho_1}{h \, u + k \, v + l \, w} \\ r_2 &= \nu_1 - 2v \; \frac{h \, \mu_1 + k \, \nu_1 + l \, \varrho_1}{h \, u + k \, v + l \, w} \\ \varrho_2 &= \varrho_1 - 2w \; \frac{h \, \mu_1 + k \, \nu_1 + l \, \varrho_1}{h \, u + k \, v + l \, w} \; . \end{split}$$

Da nun  $\mu_2$ ,  $\nu_2$ ,  $\varrho_2$  ganze Zahlen sein sollen, so muß stets eine der beiden folgenden Gleichungen erfüllt sein:

$$hu + kv + lw = \pm 4 \tag{III}$$

$$hu + kv + lw = \pm 2. (IV)$$

Es ist aber, was Wallerant¹), als er diese Ableitung gab, nicht ausgesprochen hat, hervorzuheben, daß man als Koordinatenursprung einen Gitterpunkt und als Koordinatenaxen die drei Richtungen irgend eines »primitiven Translationentripels«²) wählen muß, weil sonst die Koordinaten der Gitterpunkte im allgemeinen nicht ganzzahlig werden.

So ergeben z. B. die Schiebungen mancher rhombischer Krystallarten nach  $K_1(hkl) = (hko)$  und  $\sigma_2[uvw] = [3kho]$ 

$$hu + kv + lw = 4hk \le 4, \tag{V}$$

was mit obigen Gleichungen (III) und (IV) nicht übereinstimmt. Dieses liegt darin begründet, daß die üblichen Koordinatenaxen X=[100] und Y=[010] in einem Rhombengitter kein »primitives Translationenpaar« darstellen; transformiert man aber die Indices von  $K_1$  und  $\sigma_2$  auf ein primitives Translationenpaar, z. B. auf [100] und [110] als X-Axe und Y-Axe, so wird für  $K_1(hkl)=(110)$   $\sigma_2=[110]$  und obige Gleichung (IV) ist erfüllt. Ist dagegen das Gitter jener rhombischen Krystallarten in (001) rechtwinklig, so entsprechen X=[100] und Y=[010] einem primitiven Translationenpaar, und der Widerspruch zwischen Gleichung (V) einerseits und Gleichungen (III) und (IV) anderseits beweist, daß Schiebungen nach  $K_1=(hko)$  und  $\sigma_2=[3kho]$  unmöglich sind, wenn das Gitter in (001) primitive Rechtecke besitzt. Mügge hat alles soeben für rhombische Krystalle Bewiesene auf andere Weise dargetan (vgl. m. Einleitung).

Wäre das Gitter des Calcit in der Ebene der Schiebung rektangulär, so wären die Seiten der Rechtecke parallel X = [100] und Z = [001] und diese beiden Axen ein primitives Translationenpaar; dann ergäbe

$$K_1 = (\bar{h} \circ 2 l)$$
 und  $\sigma_2 = (\bar{l} \circ h)$   
 $hu + kv + lw = h + 2hl \ge 3$ ,

<sup>4)</sup> F. Wallerant, l. c. p. 41-42.

<sup>2)</sup> Nach der Nomenklatur von A. Schoenflies, Krystallsysteme und Krystallstruktur, S. 250-275, Leipzig 1891.

was im Widerspruch mit den Gleichungen (III) und (IV) ist. Mithin kann Kalkspat kein hexagonal-holoëdrisches Gitter haben, was wir bereits oben auf anderem Wege zeigten.

Geometrisch interpretiert bedeuten die Gleichungen (III) und (IV) folgendes. Gleichung (III) besagt, daß der Gitterpunkt [uvw] in der Gleitfläche (hkl) liegt, was offenbar nur dann möglich ist, wenn zwei der Indices h,k,l oder zwei der Indices u,v,w nicht relativ prim oder aber gleich Null sind. Gleichung (IV) besagt, daß die Strecke zwischen dem Gitterpunkt [uvw] und dem Koordinatenursprung von der Gleitfläche (hkl) halbiert wird.

In den Schiebungselementen des Kalkspates ist k=v=0, folglich sind h und l relativ prim und ebenso u und w; daher muß, falls Gleichung (III) befriedigt werden soll, einer der vier Indices h, l, u, w gleich Null sein. Mithin müssen  $K_1=(h \circ l)$  und  $\delta_2=[uvw]$  des Kalkspates einer der folgenden drei Gleichungen genügen

$$nu = \pm 1$$
 (IIIa)

$$lw = \pm 4$$
 (IIIb)

$$hw + lu = \pm 2. (IVa)$$

In diesen Gleichungen beziehen sich aber die Indices h, l, u, w nicht auf unsere bisherigen Axen X=[400], Z=[004], da diese im rhomboëdrischen Gitter kein primitives Translationenpaar bilden (vgl. Fig. 2 oder Fig. 4). Wählt man vielmehr in dem durch das positive Grundrhomboëder (404) bestimmten Raumgitter (404) zur XY-Ebene (004),  $(\bar{1}02)$  zur YZ-Ebene (100), (444) zur Einheitsfläche (114), so gehen  $K_1=(po\bar{2}r)$  und  $\sigma_2=[rop]$  über in (hol) und [uow]. Setzt man diese beiden letzteren Symbole, welche natürlich Funktionen von p und r sind, in die diophantische Gleichung (IVa) ein, so ergibt sich für p und r bei ungeradem r die Bedingung  $\frac{9pr}{9}=\pm 2$  und bei geradem die Bedingung  $\frac{9pr}{18}=\pm 2$ , woraus für die zweite Kreisschnittsebene des Kalkspates folgt:  $K_2=(\bar{1}02)$  oder (104); die Gleichungen (IIIa) und (IIIb) ergeben  $K_2=(\bar{1}04)$  oder  $(\bar{2}04)$ . Dieses Er-

#### III. Resultate.

gebnis deckt sich völlig mit unserem früheren Resultat.

1. Jede zum hexagonalen System im weitesten Sinne gehörende Krystallart, welche eine einfache Schiebung mit den beiden Kreisschnittsebenen  $(\bar{h} \, o \, h \, 2 \, l)$  und  $(h \, o \, \bar{h} \, l)$  gestattet, besitzt ein rhomboëdrisches Raumgitter und gehört demnach in eine der 5 rhomboëdrischen Symmetrieklassen (Kalkspatklasse, Dolomitklasse, Quarzklasse, Turmalinklasse, Natriumperjodatklasse).

2. Bezeichnen wir jene beiden Kreisschnittsebenen nunmehr mit den Miller'schen Symbolen (011) und (100), so erscheinen noch drei andere, analoge Schiebungen mit folgenden drei Paaren von Kreisschnittsebenen als möglich

(211) und (011) (233) und (211) (100) und (711)

3. Bezeichnen wir die beiden Kreisschnittsebenen von Kalkspat, Natronsalpeter, Wismut, Antimon, Eisenglanz und Korund als (014) und (100), so muß das primitive Rhomboëder ihrer Raumgitter nach Orientierung und Winkeln durch eines der folgenden vier Symbole definiert sein

$$\{100\}, \{011\}, \{\overline{1}11\}, \{\overline{3}11\}.$$

Kiel, Mineralogisches Institut.

# XII. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. E. v. Fedorow (in St. Petersburg): Die erste experimentelle Feststellung eines asymmorphen regelmäßigen Punktsystems. (Mit 2 Textfiguren.)

Die Anwendung der Röntgenstrahlen hat in den Händen von W. L. und W. H. Bragg¹) für die Krystallstruktur sehr wichtige und teilweise unerwartete Resultate gebracht. Als unerwartet ist besonders derjenige Schluß zu bezeichnen, nach welchem als Elemente der Krystallstruktur nicht die vollständigen Molekeln, sondern die Atome sich selbst erwiesen. Dementsprechend entstehen regelmäßige Punktsysteme nicht der allgemeinen, sondern solche spezieller Art, indem vorzüglich die einzelnen Atome die speziellen Lagen der Symmetriezentra einnehmen.

In den ersten von diesen Gelehrten untersuchten Substanzen mit besonders einfacher chemischer Zusammensetzung erwies sich die Vertretung der symmorphen regelmäßigen Punktsysteme, deren Symmetriezentra zugleich die Schnittpunkte sämtlicher Symmetrieelemente sind.

Dies ist z.B. für die isomorphe oder wenigstens isotektische Gruppe von ClNa, ClK u. dgl. der Fall und dabei nehmen die Cl-Atome ebenso wie die Na-Atome die Lage der Scheitelpunkte der Würfel an und stellen zugleich die Symmetriezentra des Systems dar. Die Hauptstruktur erweist sich entschieden als die hexaëdrische.

Etwas komplizierter erschien die Struktur von SZn und des Diamant. Man kann für die erste Substanz die Zn-Atome in die Lage des Zentrums des Rhombendodekaëders stellen und dann nehmen die S-Atome die Lage von vier alternierenden trigonalen Eckpunkten von demselben ein, sodaß je vier solche Punkte ein reguläres Tetraëder ausbilden. Für Diamant erwies sich genau dieselbe Struktur, indem die Lage von Zn, ebenso die Lage von S durch dieselben C-Atome eingenommen wird.

Für Fluorit erwies sich nur darin eine abweichende Struktur, daß die Lage von Zn durch Ca und die von S durch F, aber dabei nicht nur durch vier das Tetraëder bildenden, sondern durch alle acht trigonalen Eckpunkte des Rhombendodekaëders eingenommen wird.

Etwas komplizierter erschien die Struktur von Pyrit (bzw. Hauerit), und gerade dieser Frage ist diese Notiz gewidmet.

Die von Herrn W. L. Bragg erhaltenen Resultate sind in der Fig. 4 in Projektion durch Vektorialkreise wiedergegeben.

<sup>4)</sup> Hier werden folgende Abhandlungen von diesen Gelehrten berücksichtigt:
4. W. L. Bragg, The diffraction of short electromagnetic wawes by a crystal (Proceed. of the Cambridge phil. soc. 17); 2. Derselbe, The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays (Proceed. of the R. Soc. 89); 3. Derselbe und W. H. Bragg, The structure of the diamond (ebenda); 4. Derselbe, The analysis of crystals by the X-ray spectrometer (ebenda). — Siehe auch diese Zeitschr. 54, 68 f.

Ein jeder Raumpunkt wird in dieser Projektion durch einen Vektorialkreis dargestellt und zwar derart, daß das Zentrum dieses Kreises den betreffenden Punkt vertikal projiziert und der Abstand des Punktes von der Zeichnungsebene durch den Radius (bzw. Diameter, wie in der jetzt dargestellten Zeichnung) des Kreises angegeben wird; die Seite, in welcher sich der betreffende Punkt befindet, wird durch Vektorialität des Kreises angezeigt (für unten die Richtung des Uhrzeigers, für chen die entgegengesetzte).

Fig. 4.

Fig

Die respektiven Atome von he und S sind durch deren Bezeichnungen vermerkt. In Anderer Projektion wird dasselbe in Fig. 2 dargestellt 1).

Aus der angegebenen Anordnung der Punkte ersieht man gewisse Symmetrie; dabei aber schneiden sich keineswegs sämtliche Symmetrieelemente vollständig in irgendwelchen Symmetriezentren, und das ist die Charakteristik der asymmorphen Systeme.

Jede Gesamtheit der Symmetrieelemente wurde in meiner Abhandlung »Reguläre Plan- und Raumteilung« (wie auch in den früher in russischer Sprache erschienenen Arbeiten) in zwei abgesonderten Bildern dargestellt: in einem nämlich die Elemente der Decksymmetrie, in dem anderen diejenigen der direkten Jedes Paar Symmetrie-Symmetrie. elemente läßt sich aber durch ein resultierendes Symmetrieelement ersetzen, und die betreffenden Sätze dieses Summierens der Symmetrieelemente sind ebenfalls in derselben Abhandlung wiedergegeben.

In der Fig. 4 sind die Elemente der Decksymmetrie, und zwar zweizählige

Schraubenaxen und dreizählige Symmetrieaxen, und in der Fig. 4a (unten) sind die Elemente der direkten Symmetrie und zwar die Inversionszentra und die Gleitebenen<sup>2</sup>), von welchen aber nur die dem Würfel parallelen Ebenen vertreten sind,

<sup>4)</sup> Aus dieser Figur ersieht man direkt, daß die vertikale dreizählige Symmetrieaxe (und keine andere) durch das im Zentrum des Würfels vertretene Inversionszentrum
hindurchgeht. In dieser Figur sind die Mittelpunkte derjenigen Würfelkanten vermerkt,
welche in der Zeichnungsebene liegen. Durch dünne Linien sind zwei Tangenten gezogen um zu zeigen, daß die S-Atome, welche durch sehr kleine Kreise ausgedrückt
sind, in eine Gerade, einerseits mit einem Mittelpunkt der Kante, anderseits mit einem
Mittelpunkt der Würfelfläche kommen. In den letzten Mittelpunkten liegen die Fe-Atome.
Die Theorie des Systems der Vektorialkreise ist in der Abhandlung »Genaue Darstellung
der Raumpunkte auf der Ebene«, Ann. de l'Inst. des mines à St. Petersbourg, 1, 52, dargestellt.

<sup>2)</sup> Der Umstand, daß die Atome sich in verschiedenen Orientierungen decken lassen, spricht dafür, daß dieselben außer pendelförmigen noch Rotationsbewegungen um ein Zentrum ausgesetzt sind.

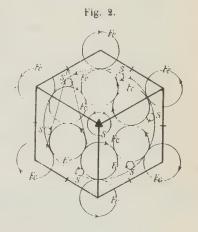
angegeben. Diese Bezeichnungen wurden vollständig in der genannten Abhandlung, S. 43, erklärt. Für diesen Fall haben wir die vertikalen zweizähligen Schraubenaxen durch leicht begreifliche Zeichen dargestellt; die horizontalen zweizähligen Schraubenaxen sind durch punktierte Linien dargestellt ohne jede Ziffer, wenn diese sich in der Zeichnungsebene befinden, und durch die Ziffer 1 begleitet, wenn dieselben von der Zeichnungsebene um  $\frac{\lambda}{4}$  abstehen, wobei  $\lambda$  die Größe der Decktranslation (von Herrn Bragg durch 2a bezeichnet) bedeutet.

Man sieht also unmittelbar aus der Zeichnung, daß keine von den zweizähligen Schraubenaxen mit einer anderen zum Schnitt kommt; der kürzeste Abstand von jeden zwei nächsten Axen ist  $\frac{\lambda}{k}$ .

Endlich werden die dreizähligen Symmetrieaxen durch die Buchstaben  $o_1$ ,  $o_2$  und  $o_3$  angegeben, welche bei den Schnittpunkten dieser Axen mit der Zeichnungsebene gestellt worden sind; jeder von diesen Buchstaben gibt die

Raumrichtung der betreffenden Symmetrieaxe, welche respektive durch die Symbole [111], [111], [111], [111] repräsentiert werden kann. Daraus ersieht man direkt, daß keine dieser Symmetricaxen weder miteinander, noch mit zweizähligen Schraubenaxen gemeinschaftliche Punkte besitzen.

Aus der Fig. 1a ersieht man, daß die horizontale Gleitebene von der Zeichnungschene um  $\frac{\lambda}{4}$ - absteht. In dieser Figur sind durch Buchstaben ebenfalls die dreizähligen Symmetrieaxen angegeben, um ganz anschaulich zu machen, daß diese Axen, einzeln angenommen, durch die Inversionszentra und zugleich durch die Schnittpunkte von je drei Gleitebenen hindurchgehen.



Der Vergleich der auf diese Weise abgefaßten Zeichnung zeigt die Identität derselben mit derjenigen, welche in der erwähnten Abhandlung auf der Taf. V reproduziert und durch  $(25)x^1$  bezeichnet wird. Dieses ist aber das allein vertretene asymmorphe System der dyakisdodekaëdrischen Symmetrieart.

Die Anordnung der Atome in der isomorphen Gruppe des Pyrits ist also durch das asymmorphe System  $(25)x^1$  vertreten.

Betrachtet man zwei nächstliegende S-Atome für eins, welches durch den Mittelpunkt vertreten ist (z. B. Mittelpunkt des in der Fig. 4 dargestellten Würfels, dessen Eckpunkte die E-Atome sind), so erhält man entschieden die hexaëdrische Hauptstruktur, was bekannterweise mit den wichtigsten Kombinationen dieser Krystalle übereinstimmt. Aus beiden in »Reg. Plan- u. Raumteilung« angegebenen Strukturen, hexaëdrischen und dodekaëdrischen, welche diesem asymmorphen System zukommen, ist in der Tat die erste vertreten.

2. Franz Angel (in Graz): Die Mineralien der Sphärosiderite von Nürschan (Böhmen). (Mit 4 Textfigur.)

Im November 4943 sandte Herr Lehrer K. Storch in Nürschan an Herrn Dozenten Dr. Kubart Material aus dem dortigen Kohlenrevier zum Zwecke phytopaläontologischer Untersuchung. Den mineralogisch verwertbaren Teil dieses Materiales, welches teils aus der Grube, teils von Halden stammt, übergab Herr Dr. Kubart Herrn Prof. Scharizer, dem Vorstand des min.-petrogr. Institutes, welcher mich mit der Durchführung der Untersuchung betraute.

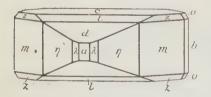
Es handelt sich um Sphärosiderite, auf deren Klüften verschiedene Mineralien zu beobachten sind.

- 1. Siderit in kleinen linsenförmigen Kryställchen.
- 2. Calcit in kugeligen Aggregaten.
- 3. Quarz, der schöne, oft wasserklare Krystalle bildet.
- 4. Baryt.
- 5. Zinkblende.

Die beiden letztgenannten Mineralien wurden von mir krystallographisch untersucht.

Der Baryt.

Die Individuen sind sämtlich sehr klein. Eines der größten und flächenreichsten besaß etwa 7 mm Länge und 3 mm Dicke. Es wurde am Goniometer gemessen, und die Ergebnisse der Messung sind in nebenstehender Tabelle



zusammengestellt. Beobachtet wurden die Formen  $c = \{001\}$ ,  $a = \{100\}$ ,  $m = \{110\}$ ,  $\eta = \{320\}$ ,  $\lambda = \{210\}$ ,  $b = \{010\}$ ,  $o = \{011\}$ ,  $d = \{402\}$ ,  $l = \{404\}$ ,  $z = \{111\}$ . Die Aufstellung und Flächenbezeichnung erfolgte nach Dana-Goldschmidt  $^1$ ).

Mehrere Flächen sind so schlecht ausgebildet, daß ihre Lage teilweise nur

durch Schimmermessungen festgestellt werden kann, so a, b, o, z, auch l und  $\lambda$ . Im übrigen ist jedoch die Übereinstimmung mit den von Dana angegebenen Werten so gut, daß von einer Berechnung des Axenverhältnisses abgesehen wurde.

Die Nürschaner Baryte sind, wie die Figur zeigt, nach 001 tafelförmig.

#### Die Zinkblende.

Zinkblende trat relativ am häufigsten auf. Die Krystalle sind durchschnittlich sehr klein, im auffallenden Licht schwarz, im durchfallenden gelbbraun bis dunkelbraun. Die größten haben 3 mm Durchmesser. Die vorherrschende Form ist das Rhombendodekaëder. Die übrigen Flächen sind meist stark gekrümmt, besonders die im negativen Oktanten. Es konnten folgende Formen festgestellt werden: das Trigondodekaëder (311), gut entwickelt; der Würfel (100), schlechter entwickelt; das Deltoiddodekaëder (221), sehr zurücktretend; das Tetraëder (111), am schwächsten entwickelt; die Krystalle waren oft zu Gruppen vereinigt.

Anhangsweise möge auch erwähnt sein, daß auf manchen dieser Sphärosiderite Krusten und kugelige Anhäufungen eines weißen, undurchsichtigen Minerales von erdiger, an der Oberfläche auch krümeliger Beschaffenheit vorkommen. Unter dem Mikroskop ist das Pulver undurchsichtig. Optisch konnte es also nicht untersucht werden. Mit Salzsäure übergossen entwickelte sich lebhaft Kohlensäure. Die Meigen'sche Reaktion wies auf Kalkspat. Die Analyse ergab

<sup>1)</sup> V. Goldschmidt, Atlas der Krystallformen, Heidelberg 1913.

Flächen	Beobachtet	Mittl. Fehler	Nach Dana
ma = 410:100	39" 13' 30"	± 5'-	89011/18"
m'a' = 710:700	89 19 30	4 20"	
$a\eta = 100:320$	28 34	5 —	28 31 30
$a'\eta'= 700: \overline{3}20$	28 30 20	3 —	
$m\eta = 410:320$	10 13 80	4 45	10 89 48
$m'\eta'=\bar{1}10:\bar{3}20$	40 39 40	4 20	
$\lambda a = 210:100$	22 8 20	18 20	22 40 80
mb = 110:010	50 48 45	0 27	50 48 47
m'b = 710:010	50 48 30	0 40	
ob = 011:010	87 47 45	44 45	37 16 92
o'b = 017:010	37 38 30	20 30	
ad = 400:102	54 9 —	4 45	54 8 2
$ad' = 100:10\overline{2}$	54 7 40	1 85	
md = 110:102	60 55 —	1 15	60 54 0
$md' = 110:10\overline{2}$	60 52 40	5 14	
mo'=110:077	59 48 40	1 45	59 49 0
zo = 411:011	44 38 24	4 46	44 18 30
aa = 111:100	45 20 —	1 —	45 44 30
mx = 110:111	27 34	3 20	<b>27</b> 39 22 1)
co = 001:011	59 48 48	0 48	52 43 8
e'o' = 007:077	52 20 30	2 45	
dc = 102:001	38 52 —	1 —	38 34 28
d'e' = 102:007	38 54	1 30	
$l'c' = 10\overline{4}:00\overline{4}$	22 0 14	0 50	24 56 30

eine bedeutende Menge Tonerde neben Kalk und Eisenoxyd. Wegen Mangel an Material konnte jedoch weder eine Oxydulbestimmung, hoch eine Bestimmung der Kohlensäure oder des etwa vorhandenen Wassers gemacht werden. Merkwürdig war auch der Umstand, daß beim Lösen in Säuren Kalk und Eisen in Lösung gingen, wogegen reine Tonerde als Rückstand blieb. Dieser Rückstand löste sich erst allmählich bei langem Kochen in konzentrierter Salzsäure.

Angesichts dieser Umstände mußte von einer stöchiometrischen Deutung der Analysenergebnisse abgesehen werden.

Es erübrigt mir noch, Herrn Prof. Scharlzer für die Förderung bei der Arbeit und Herrn Doz. Kubart für freundliche Aufklärungen meinen Dank auszusprechen:

Graz, Min.-petr. Institut, Februar 1914.

<sup>4)</sup> Aus Dana's Werten für ma und az berechnet.

3. C. Leiss (in Steglitz): Lampe für homogenes Licht (Mitteilung aus der R. Fuess'schen Werkstätte in Berlin-Steglitz). (Mit 4 Textfigur.)

Die in der nebenstehenden Figur abgebildete Lampe für homogenes Licht stellt eine neue modifizierte Form der von H. Laspeyres angegebenen Lampe dar. Bei der neuen Ausführungsform sind die Platinröhrchen, welche bei der



Laspeyres'schen Lampe die zu verbrennenden Salze tragen, durch Bimsteinplatten ersetzt, wie solche zuerst von der Firma C. Zeiss bei ihrem Natriumbrenner verwendet wurden. Im vorliegenden Falle kommen also drei Bimsteinplatten zur Anwendung, von denen die eine mit Lithium (670,5  $\mu\mu$ ), die andere mit Natrium (589,3  $\mu\mu$ ) und die dritte mit Thallium (534,9 µµ) getränkt sind. Diese Bimsteinplatten sind in der bekannten Weise drehbar angeordnet, sodaß man im Augenblick von einer homogenen Lichtart zur anderen übergehen kann; außerdem sind die Bimsteinplatten in federnden und verschiebbaren Haltern so befestigt, daß sie bis auf einen kleinen Rest aufgebraucht werden können.

Die Lampe liefert stundenlang eine gleichmäßige helle einfarbige Leuchtfläche von ausreichender Größe. In der neuen modifizierten Form ist die Lampe nicht nur bequemer in der Handhabung, sondern auch infolge des Fortfalles der Platinröhrchen billiger geworden.

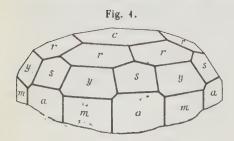
4. H. Laubmann und H. Steinmetz (in München): Über Apatit und Topas vom Epprechtstein im Fichtelgebirge. (Mit 2 Textfiguren.)

### Apatit.

Ein mit Gilbertit überzogener Orthoklaskrystall trägt auf einer Prismenfläche außer Rauchquarz eine Anzahl fast farbloser Apatitkrystalle, die unmittelbar auf dem Feldspat aufgewachsen zu sein scheinen, da ein Apatitkrystall stellenweise von Gilbertit überzogen ist.

Die Apatite zeigen folgende Kombination:  $c\{0001\}$ ,  $m\{10\overline{1}0\}$ ,  $a\{11\overline{2}0\}$ ,  $r\{10\overline{1}2\}$ ,  $y\{20\overline{2}1\}$ ,  $s\{11\overline{2}1\}$ .

c zeigt von allen Flächen den größten Glanz; alle Pyramidenflächen geben zwar meist gute Signale, sehen aber leicht angeätzt aus. Die Prismenflächen sind stark vertikal gestreift. Der Habitus der Krystalle ist kurzprismatisch.



Wie Fig. 4 zeigt, ist von den auftretenden Pyramidenflächen keine durch besondere Größenausbildung gekennzeichnet. Am größten ist meist die Basis entwickelt.

Die Kombination ist bemerkenswert dadurch, daß die Flächen der primären Pyramide x {1011} nicht auftreten. Eine ähnliche Kombination, welche ebenfalls diese sonst so überaus häufige Form nicht zeigt, wurde am Apatit vom Epprechtstein schon einmal von Dürrfeld 1) beschrieben.

	Gemessen:	Berechnet	
		nach Kokscharow:	
$(0001):(10\overline{12}) =$	22°35′	22° 59'	
$(0001): (20\overline{2}1)$	58 40	59 29	
$(0001): (11\overline{2}1)$	55 10	55 45 <del>1</del>	
$(40\overline{1}2):(44\overline{2}4)$	36 33	37 06	
$(20\overline{2}1): (11\overline{2}1)$	25 00	25 34	

Topas.

Während der sonst als Drusenmineral nicht allzuselten im Granitmassiv des Wald- und Epprechtsteines vorkommende Topas meist auf Orthoklas aufgewachsen ist, lag uns hier eine Albit-Zinnwalditdruse vom Epprechtstein vor, bei der trüber, etwas korrodierter Albit mit kleinen gut entwickelten Topaskrystallen dicht übersät ist. Die Topase zeigen folgende Kombination (Fig. 2): y {024}, M{110}, l{20}, h{103} und sind langprismatisch nach y ausgebildet.

Die Flächen von l sind zwar ziemlich groß, aber durch Ätzung vollständig rauh geworden. M dagegen zeigt sehr schmale aber vollkommen glänzende Flächen; auch die Flächen von h sind klein, aber gut meßbar.

The second secon

Fig. 2.

		Gemessen:	Berechnet
			nach Kokscharow
1	$(021):(0\overline{2}1) =$	= 124°21'	124°41'
1	(120): (120)	ca. 93	93 44
	/ . ( )	55 50	55 43
(	$(103):(10\overline{3})$	118 44	117 56
1	(110): (103)	62 47	62 53

Eine sehr ähnliche Kombination vermutet Dürrfeld an einem Topaskrystall vom Epprechtstein, dem von Henglein eine ziemlich unwahrscheinliche Aufstellung gegeben worden war<sup>2</sup>). Die Übereinstimmung mit der hier beschriebenen Kombination bestätigt die Ansicht Dürrfeld's.

Eine ganz ähnliche Ausbildung von Topas wurde bereits im Jahre 1870 von Groth³) an einem Schlaggenwalder Vorkommen beschrieben. Der Unterschied zwischen diesem und dem Epprechtsteiner Vorkommen besteht darin, daß die Schlaggenwalder Krystalle kurzprismatisch nach y sind und statt h die Pyramide u{112} zeigen. Da es sich in beiden Vorkommen um Pegmatitbzw. Zinnerzgänge handelt, ist die Übereinstimmung jedenfalls bemerkenswert.

München, mineralog. Staatssammlung, im März 1914.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 1910, 47, 245.

<sup>2)</sup> Dürrfeld, diese Zeitschr. 1909, 46, 574. Henglein, Zentralbl. f. Min. usw. 1908, 370. Ausz. diese Zeitschr. 49, 485.

<sup>3)</sup> Groth, Zeitschr. d. geol. Ges. 4870, 22, 402.

### XIII. Auszüge.

1: D: N. Artemjew (in St. Petersburg): Einige Versuche mit Krystallen, die in Form von Kugeln ausgeschnitten sind (Annales de l'Institut des mines a St. Petersbourg. Vol. 1, 465).

Die beschriebenen sind eigentlich die Fortsetzungen der in dem Auszuge auf S. III dieses Bandes wiedergegebenen Versuche.

Eine 10 mm dicke Kugel von Steinsalz wurde nach Verlauf von 15 Minuten dürch die Flächen (100) und (111) bedeckt, welche erstere durch verwaschene Signale und letztere durch Schlimmermessung bestimmt wurden. Nach dem Verlauf von 5 Stunden ließen sich durch Reflexe (100) und (102) bestimmen. Sehr undeutliche Reflexe ließen sich unter den Winkeln 52—58° konstatieren (Vicinale von 111; welchem 543° entspricht). Mit der weiteren Krystallisation wurden die Reflexe von (102) und (111) immer schwächer und von (100) immer stärker.

Weiter wurde der Versuch mit einer 5 mm dicken Kugel von Chromalaun gemacht, welche in die um 10% ungesättigte Lösung derselben Substanz eingetaucht wurde. Nach dem Verlauf von 70 Minuten wurde die Kugel ansehnlich gelöst mit Verlust von jeden Spuren der Hauptkomplexslächen, aber mit der Ausbildung einer großen Anzahl von sehr kleinen Flächen mit sehr komplizierten Indices, welche besonders in den Zonen {444}: {420} entwickelt wurden, äber nicht näher im Abstande als 25° von den Polen {444}. Besonders scharfe Reservagaben sich für die den Formen {443}, {425} und {424} angenäherten Stellen der Kugel.

Der analoge Versuch mit einer gewöhnlichen Kalialaunkugel ergab dieselbe Entwicklung in den Zonen (111): (102), aber es ließen sich auch die Reflexe aus den Polen (100); (111) und (110) beobachten.

Ref.: E. v. Fedorow.

2. E. v. Fedorow (in St. Petersburg): Vervollkommiung des Kriteriums der Fiehtigen Aufstellung der Krystalle (Ebenda, 234).

Das wesentliche in dieser kurzen Notiz besteht darin, daß es anstatt des Aufstellungswertes  $\frac{R}{J}$  vorteilhafter ist, die Differenz dieses Bruches von der Einheit, d. h. den Begriff der Wahrscheinlichkeit der richtigen Aufstellung durch den Begriff der Abweichung von der Zuverlässigkeit zu ersetzen. Wenn die Wahrscheinlichkeit z. B. durch 0,96 und 0,98 zum Ausdruck kommt, also nur wenig differiert, wird die Abweichung durch 4% bzw. 2% ausgedrückt, und die erste Zahl ist zweimal größer als die zweite.

(Autorreferat.)

171

3. E. v. Fedorow (in St. Petersburg): Abbildung der Krystallstruktur durch Vektorialkreise (Annales de l'Institut des mines à St. Petersburg. Vol. I, 279—294).

Jedes der geometrischen Systeme, welches durch die neuere Geometrie hervorgehoben wird, kann infolge der Korrelativität seiner Elemente mit den Punkten im Raume zur Abbildung derselben dienen; praktisch sind aber nur die in der Zeichnungsaxe befindlichen Elemente zu verwerten, von welchen eine zu einfachen und bequemen, andere aber zu komplizierten Zeichnungsoperationen führen. Nun hat der Verf. gefunden, daß zur Abbildung der regelmäßigen Punktsysteme sich am besten die Vektorialkreise eignen.

Ein Vektorialkreis unterscheidet sich von dem gewöhnlichen dadurch, daß demselben eine bestimmte Richtung zugeschrieben wird, welche durch einen Pfeil angegeben werden kann. Nun kann ein solcher Kreis einen Raumpunkt abbilden, welcher durch den Mittelpunkt des Kreises projiziert wird und dessen Abstand von der Zeichnungsebene durch den Kreisradius und die Lage vor bzw. hinter der Zeichnungsebene durch zwei entgegengesetzt gerichtete Pfeile vermerkt wird.

Einer Geraden im Raume ist eine lineare Prime von Vektorialkreisen korrelativ; in dieser Prime ist stets ein Punktkreis vertreten, welcher zugleich das Zentrum der (direkten bzw. inversen) Ähnlichkeit für alle Vektorialkreise der Prime dient. Dieser Punktkreis bildet offenbar den Schnittpunkt der Geraden mit der Zeichnungsebene ab.

Sind zwei gleiche Vektorialkreise von entgegengesetzter Vektorialität angegeben, so sind dadurch zwei Raumpunkte abgebildet, deren Mittelpunkt in der Zeichnungsebene liegt und in der Prime durch den Punktkreis vertreten ist.

In der Abhandlung werden anschaulich alle Strukturarten abgebildet und auf den Weg hingewiesen, wie sich verschiedene Raumaufgaben mit dieser Abbildungsart einfach auflösen lassen.

Natürlich kann man den Kreisradien einen anderen Maßstab zuschreiben, als den Strecken in der Zeichnungsebene.

Es scheint, daß gegenwärtig, besonders nach den Arbeiten von W. L. Bragg über die Wirkung der X-Strahlen auf Krystalle, diese Methode der Abbildung besonders empfehlenswert ist

(Autorreferat.)

4. Derselbe: Notiz über eine Eigenschaft der stereographischen Projektion (Ebenda, 346-347).

Es sei A die gnomostereographische und a die grammastereographische Projektion einer und derselben Fläche (also A der Pol des Großkreises a); die lineare Projektion a' derselben Ebene wird aus a dadurch erhalten, daß man auf den Radien die sphärischen Zentraldistanzen der Punkte des Kreises a verdoppeln läßt, und dann erhält man a' als eine Gerade. Diese Gerade ist einerseits der geometrische Ort der Zentren der durch A hindurchgehenden Kreise, anderseits aber bildet sie einen (besonderen) Kleinkreis auf der Sphäre, dessen sphärisches Zentrum der Punkt A ist. Bei der Lösung verschiedener Aufgaben wird es nötig, die Gerade a' zu ziehen, wenn der Punkt A gegeben ist.

In dieser Notiz wird der folgende Satz bewiesen.

Es sei O das Zentrum des stereographischen Netzes und B derjenige Punkt des Projektionskreises, welcher auf dem zu OA senkrechten Durchmesser liegt.

Man ziehe die Gerade BA, bestimme den Schnittpunkt C dieser Geraden mit dem Projektionskreis und ziehe noch den zu OC senkrechten Durchmesser, ebenso wie die Tangente in dem zu B diametral entgegengesetzten Punkt B' des Projektionskreises; der Schnittpunkt D dieser beiden Geraden gehört der gesuchten Geraden a' an; die letztere ist die durch D parallel BB' gezogene Gerade.

(Autorreferat.)

5. W. W. Nikitin (in St. Petersburg): Bestimmung der Größe der Doppelbrechung (Annales de l'Institut des mines à St. Petersburg. Vol. 1, 373-394).

Die erste vom Verf. aufgestellte Aufgabe war, den Genauigkeitsgrad der folgenden Methode des Referenten zu bestimmen.

Man stelle den Krystallschnitt in die diagonale Stellung und führe einen Kompensator in den Richtungen der beiden Ellipsenaxen, aber nicht bis zu vollständiger Kompensation, sondern nur bis zum Erscheinen der sensibeln violetten Farbe. Dann haben wir zwei Messungszahlen, z. B. in Mikromikronen, aus welchen die richtige Größe der Doppelbrechung etwa zweimal genauer sich ermitteln läßt.

Später wurde die Aufgabe des Verf.s dahin erweitert, die Genauigkeit der Messung der Doppelbrechung durch verschiedene Kompensatoren zahlenmäßig auszudrücken.

Das beste Resultat ergab die Anwendung des drehenden Kompensators (diese Zeitschr. 47, 378), während die Kompensatoren von Siedentopf (vgl. Ausz. diese Zeitschr. 45, 665) und von dem Referenten (welcher einen einfachen, in mm geteilten Quarzkeil darstellt) sehr ähnliche Resultate ergaben, wobei durch die Andeutung der Methode des Referenten sich erwies, daß die Genauigkeit nicht verdoppelt, sondern nur etwa im Verhältnis 1,7 vergrößert wurde.

Für die Wirkung seines drehenden Kompensators hat derselbe schon früher die Formel

$$P = \frac{\sin^2(\varphi_0 - J)}{\cos J} (Ng - Np)$$

gegeben, wo P der beobachtete Gangunterschied,  $\varphi_0$ — der Winkel zwischen der optischen Axe des Quarzes des Kompensators und der Normalen zur Platte desselben, J der Neigungswinkel des Kompensators und (Ng-Np) die Größe der Doppelbrechung des Minerales des Kompensators bedeutet. Für seine Modelle erwies sich  $\varphi_0=25^\circ$ , und (Ng-Np) für Quarz ist gleich 0,009.

Zuerst wurde diese Formel durch direkte Messung bestätigt und verschiedene Messungsreihen in tabellarischer Form angegeben. Z.B. in der Tabelle II sind in Kolonne I die Neigungswinkel des drehenden Kompensæors, in Kolonne II die Messung mittelst Siedentopf's Kompensator durch die vohständige Kompensation, in Kolonne III und IV die Kompensationszahlen für sensibles Violett und in Kolonne V die daraus hervorgehende Messungszahl in Mikromikronen angegeben.

Diese Tabelle ist: 60° (446)150 . (146)(176)(244)(0)(254)(4) 

(282)(7)(330)(18)(372)(444)(30)(447)(48)

(66)

(539)(90)(574)

(499)

Die Zahlen der Kolonne VI, welche in Klammern gestellt sind, sind die graphisch auf besonderer Tafel (S. 379) und aus der oben angegebenen Formel berechneten mittelst einer Kurve reproduzierten Zahlen. Daraus ist ersichtlich, daß die Methode der doppelten Kompensation (mittelst Reduktion zu sensibler violetter Farbe) hauptsächlich für geringere Größen der Doppelbrechung vorteilhaft ist.

Überhaupt resumiert Verfasser aus seinen Tabellen folgende Schlußfolgerungen: Unter Aufwendung der genügenden Aufmerksamkeit beträgt der maximale Fehler bei der Arbeit mit dem drehenden Kompensator 4 Mikromikronen. Der mittlere Fehler für kleinere Gangunterschiede ist zu etwa 4  $\mu\mu$  und für die übrigen zu 2 uu anzunehmen.

Unter Anwendung des Kompensators von Siedentopf ist der maximale Fehler 15 µµ für die Gangunterschiede 0 bis 1000 µµ und 20 µµ für 1000 bis 4500 μμ. Der mittlere Fehler ist 11 μμ. Wendet man dabei das Fedorow'sche Verfahren an, so fällt der mittlere Fehler bis 0,6  $\mu\mu$  und der maximale bis 11  $\mu\mu$ .

Unter Anwendung des Fedorow'schen Quarzkeiles erreicht der maximale Fenler 20 (in seltenen Fällen 25)  $\mu\mu$  und der mittlere Fehler ist 10  $\mu\mu$ . Wendet man dabei das Fedorow'sche Verfahren an, so fällt der maximale Fehler bis 13  $\mu\mu$  und der mittlere Fehler bis 6  $\mu\mu$ . Ref.: E. v. Fedorow.

6. E. v. Fedorow (in St. Petersburg): Versuche der Krystallisation zwischen zwei Sphären (Annales de l'Institut des mines à St. Petersbourg. Vol. I, 397-399).

Die ersten derartigen Versuche wurden im Jahre 1901 in der Arbeit »Beobachtungen und Experimente über die Krystallogenese« (Bull. Im. Acad. Sc. St. Petersb. 15, 527) beschrieben. Sie beziehen sich aber nicht eigentlich auf Kugeln, sondern auf einen ringförmigen Raum, welcher in einem homogenen Krystall (Steinsalz, Alaun) ausgeschnitten war. An den äußeren (konkaven) Flächen wurden keine größeren Flächen beobachtet, sondern ausschließlich kleine zahnförmige Aufwachsungen.

Wesentlich dasselbe wurde jetzt an Krystallen von Alaun beobachtet, aus welchen eine Halbkugel ausgeschnitten wurde. Eine gewöhnliche Halbkugel wird in den halbkugeligen Ausschnitt gelegt mit paralleler Orientierung der beiden Teile; im Kontakte der beiden führt man die gesättigte Lösung derselben Substanz ein.

1'/4 Auszüge.

Die Kombination der Formen der beiden ersten Perioden (außer 321) entstand an der konvexen, wie an der konkaven Fläche, aber die Reflexe an der ersten waren viel vollkommener, sogar im Vergleich mit der freien Krystallisation. An der konkaven Oberfläche ließen sich nur Flecken konstatieren mit hellem Zentrum und allmählicher Verdunkelung in zentrifugaler Richtung.

Bei der irrationalen Orientierung der Kugel in dem Ausschnitte geht die Krystallisation schlechter vor sich (meist sind die Reflexe sehr schlecht), was vielleicht davon abhängen kann, daß die zu bildenden Flächen in Kontakt mit irrationalen Teilen der Kugeloberfläche kommen; infolgedessen muß man zuerst die Lösung etwas verdünnt haben. (Autorreferat.)

7. E. v. Fedorow (in St. Petersburg): Die Verschiebung der gewöhnlichen und der polaren Raumgitter (Annales de l'Institut des mines à St. Petersburg. Vol. I, 396).

Bei den sich auf die krystallochemische Analyse beziehenden graphischen Verfahren ist u. a. nötig, die Verschiebung an dem Diagramm in gnomostereographischer Projektion auszuführen, und diese Projektion entspricht nicht dem gewöhnlichen, sondern dem polaren Raumgitter. Nun entsteht die Aufgabe, zu entscheiden: was wird mit dem gewöhnlichen Raumgitter, wenn das polare der Schiebung unterzogen wird? Diese Notiz gibt die Antwort in der Form des Satzes:

Wird das gewöhnliche Raumgitter einer Verschiebung unterzogen, deren Ebene P ist und deren Richtung (in dieser Ebene) q ist, so wird das konjugierte polare Raumgitter einer anderen Verschiebung unterzogen, deren Ebene Q zu q senkrecht ist und deren Richtung p zu P senkrecht ist. (Autorreferat.)

8. D. N. Artemjew (in St. Petersburg): Krystallisation einer Kugel von  $K_2Cr_2O_7$  (Ebenda, 399).

Die frühere freie Krystallisation dieser Substanz (ebenda, 229) ergab die Kombination:

Die Kugel in der gesättigten Lösung nach dem Verlauf von  $1^{1}/_{2}$  Stunden (bei  $20^{\circ}$  C) ergab:

001 400 010 404 074 404 410 470 774 474 444 744 024 023.

Nach dem Verlauf von  $2\frac{3}{4}$  Stunden ließ sich noch (011) konstatieren; dagegen war  $(0\bar{2}3)$  im Verschwinden begriffen.

Nach dem Verlauf von 5 Stunden entstanden keine neuen Formen; von der Form (023) war keine Spur mehr nachzuweisen.

Nachdem aber die Kugel in eine stark übersättigte Lösung eingetaucht wurde, erschien wieder (023) und noch (012). Ref.: E. v. Fedorow.

9. Derselbe: Methode der Berechnung vom einfachsten Symbol der Fläche mit bestimmter Genauigkeit (Ebenda, 2, 279—287).

Bei der Ausführung der Krystallmessung entstehen verschiedenartige Abweichungen von denjenigen ideellen Zahlen, welche dem Hauy'schen Gesetze zufolge den Flächen mit einfachen Indices entsprechen. Sind diese Abweichungen nur sehr klein (unterhalb des wahrscheinlichen Fehlers der Messung) und sind die entsprechenden Indices sehr einfach, so ist die Auffindung dieser Zahlen eine verhältnismäßig leichte Aufgabe. In dem Falle der komplizierten Zahlen

entsteht aber die ziemlich schwere Aufgabe, welche dahin geht, die einfachsten Zahlen aufzusuchen, welche den beobachteten Werten entsprechen in den Grenzen der zulässigen Fehlergrößen.

Der Lösung dieser Aufgabe ist diese Abhandlung gewidmet, wobei die

Methode der Kettenbrüche zur Anwendung kommt.

Leider läßt sich die Methode nicht in burzer Form wiedergeben.

Ref.: E. v. Fedorow.

10. W. J. Sokolow und D. N. Artemjew (in St. Petersburg): Direkte tabellarische Ablesung der Netzdichtigkeiten der Krystallflächen. Nebst Ergänzungsbemerkungen von E. v. Fedorow (Annales de l'Institut des mines à St. Petersbourg. Vol. I, 2, 333—345).

Diese Arbeiten erschienen schon in der deutschen Übersetzung in dieser

Zeitschrift, 48, 377.

Ref.: E. v. Fedorow.

11. D. N. Artemjew (in St. Petersburg): Berechnung der sphärischen Koordinaten der Krystallflächen nach der Verschlebung (Ebenda, 2, 393).

Die vom Verf. gestellte Aufgabe ist ganz klar.

Ein Krystallkomplex wird einer Verschiebung unterworfen mit der gegebenen Ebene und Richtung; es sind außerdem die sphärischen Koordinaten  $\varphi$  und  $\varrho$  eines Flächenpoles auf der Sphäre gegeben; gesucht sind die sphärischen Koordinaten desselben Flächenpoles nach der erfolgten Verschiebung.

Diese Aufgabe wird auf die Lösung der geradlinigen Dreiecke zurückgeführt

und die betreffenden Formeln werden angegeben.

Da aber in der Anwendung (zur krystallochemischen Analyse) die Ausführung der Verschiebung ausschließlich für trikline Komplexe unbedingt nötig ist und daher die darauf fußende Bestimmung der Dichtigkeit der Flächen der Hauptzone auf graphischem Wege sich sehr rasch und bequem ausführen läßt, so erhalten gegenwärtig die angegebenen Formeln noch keine Anwendung.

Ref.: E. v. Fedorow.

12. E. v. Fedorow (in St. Petersburg): Einige Formeln, die sich auf das System der zonalen Berechnungen beziehen (Ebenda, 394).

In dieser Notiz wurde zum ersten Male die Formel

$$n \cot |mn| = (n-m) \cot |01| + m \cot |11|$$

abgeleitet, auf welche das einfachste Berechnungssystem (der bipolaren sphärischen Koordinaten) basiert und welches der in dieser Zeitschrift (54, 17 ff.) erschienenen Arbeit: »Der einfachste Gang der krystallographischen Beschreibung« zugrunde gelegt worden ist. Dieselbe ist zugleich die erste Grundformel der sphärischen Tetragonometrie, auf welcher die übrigen Formeln derselben fußen und welche in der Arbeit des Verf.s in den Sitzungsberichten der K. bayrischen Akademie unter diesem Titel erschienen ist. (Autorreferat.)

13. Derselbe: Ausdruck der doppelten Transformation der Symbole (Ebenda, 397-398).

Ändert man die Aufstellung eines Krystallkomplexes, so ändern sich zugleich die Indices derselben Flächen, und diese Änderung kommt durch die Determinante

$$\begin{vmatrix} a_1 a_2 a_3 \\ b_1 b_2 b_3 \\ c_1 c_2 c_3 \end{vmatrix}, \text{ welche der Gleichung } \frac{p_1}{q_3} = \frac{a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3}{b_1 p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3} \text{ entspricht, zum}$$

Ausdruck. Hier sind nämlich  $(p_1 \ p_2 \ p_3)$  die Indices, welche vor der Änderung gültig waren, und  $(q_1 \ q_2 \ q_3)$  die geänderten Indices.

Nun kommt es bei der Aufsuchung der richtigen Aufstellung nicht selten vor, daß eine solche Änderung zweimal vorgenommen wird, wobei zum zweiten-

mal die Determinante  $\begin{vmatrix} a_1' & a_2' & a_3' \\ b_1' & b_2' & b_3' \\ c_1' & c_2' & c_3' \end{vmatrix}$  zur Geltung kommt.

Auf Grund der Substitutionslehre beweist der Verf., daß die zum Übergang von den zuerst gegebenen zu den schließlichen Indices dienende Determinante das

Produkt 
$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1' & a_2' & a_3' \\ b_1' & b_2' & b_3' \\ c_1' & c_2' & c_3' \end{vmatrix}$$
 der beiden anderen Determinanten ist.

(Autorreferat.)

14. O. H. Erdmannsdörffer (in Hannover): Die devonischen Eruptivgesteine und Tuffe bei Harzburg und ihre Umwandlung im Kontakthof des Brockenmassivs (Jahrbuch preuß. geol. Landesanst. f. 1904, 25, 1—74).

Derselbe: Petrographische Mitteilungen aus dem Harz. I. Über Bronzitfels im Radautal (Ebenda 466-474).

Derselbe: Über Bau und Bildungsweise des Brockenmassivs (Ebenda 1905, 26, 379-405).

Derselbe: Petrographische Mitteilungen aus dem Harz. II. Beiträge zur chemisch-petrographischen Kenntnis des Brockenmassivs (Ebenda 1906, 27, 341—373).

Derselbe: Petrographische Mitteilungen aus dem Harz. III. Über Resorptionserscheinungen an Einschlüssen von Tonschieferhornfels im Granit des Brockenmassivs (Ebenda 4907, 28, 431—140).

Derselbe: Petrographische Mitteilungen aus dem Harz. V. Über Andalusit führende Granite und Porphyroide vom Ostrande des Brockenmassivs (Ebenda 1908, 29, II., 194—205).

Derselbe: Der Eckergneiß im Harz. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kontaktmetamorphose und der Entstehungsweise krystalliner Schiefer (Ebenda 1909, 30, I., 324—387).

Derselbe: Die Einschlüsse des Brockengranits (Ebenda 1911, 32, II., 311-380).

Derselbe: Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte von Preußen. Lieferung 100. Blatt Harzburg (Berlin 1908).

I. Die Intrusivgesteine. Die Intrusivgesteine des Brockenmassivs und Harzburger Gabbromassivs sind Teile eines konsanguinen Magmaherdes. Sie bilden eine recht vollkommen kontinuierliche Reihe, die bei Graniten beginnt, und — abgesehen von den untergeordneten Syeniten — weiterführt über Quarzdiorite und Diorite zu Gabbrogesteinen, Noriten, Olivingabbro. Olivinnent und feldspatfreien Endgliedern, Harzburgit, Bronzitfels und Glimmerperidotit.

Diese Serie von Magmen hat ihre mannigfache Ausbildung durch eine tiefmagmatische Differentiation erhalten; die während und nach Abschluß der karbonischen Faltung erfolgte Intrusion des Komplexes hat die verschiedenen Magmen bereits als solche an ihren Erstarrungsort gebracht. Ihre räumliche Verteilung ist also mehr vom Intrusionsvorgang, weniger von der Lage zur Umgrenzung der Massive abhängig.

In den ältesten Intrusionsteilen wird die Anordnung der Gesteinszüge durch die SW—NO-Richtung (im ganzen parallel der Faltenrichtung des umgebenden Paläozoikums) beherrscht. Besonders deutlich wird dies im Harzburger Gabbro durch die Züge von Harzburgit hervorgerufen. An diese schließen sich zunächst Olivinnorite und Forellensteine  $(SiO_2 = 45\%)$ , lokal Bronzitfels und Glimmerperidotit  $(SiO_2 = 34\%)$  an, die übergehen in Norite: Eigentliche Norite = Bytownit-Enstatitgesteine  $(SiO_2 = 48\%)$ , sowie Glimmer- und Augitnorite  $(SiO_2 = 50\%)$ , eigentlichen Gabbro und Biotitaugitgabbro  $(SiO_2 = 53\%)$ .

Alle Typen sind durch Übergänge miteinander verbunden; eigentliche Altersunterschiede sind nicht vorhanden, doch ist die Erstarrung in der Richtung

von den  $SiO_2$ -ärmeren zu den  $SiO_2$ -reicheren Gesteinen fortgeschritten.

Die basische Ostrandzone des Granitmassivs besteht vorherrschend aus Biotitaugitdiorit, zum Teil quarzführend; im Nordanteile überwiegen Grenzglieder zum Gabbro.

Im Granitmassiv ist eine Zone von normalem Biotitgranit, die am Südrand lokal in Granitporphyre übergeht, von einer nach Süden hin bogenförmig geöffneten Zone von mikropegmatitisch struierten Graniten umgeben. Der dem Nordrand des Massivs parallele SO—NW gerichtete Teil dieser Zone ist sehr reich an mannigfachen Abarten von Granit; außer der genannten Varietät treten normale Biotitgranite, helle und grüne Augitgranite, Hornblendegranite und Hornblendegranitporphyre auf. Mineralogisch von Interesse sind Züge von drusigen Graniten, in denen gut krystallisiert vorkommen: Quarz, Orthoklas, Albit, Epidot, Turmalin, Flußspat, Kalkspat, Chabasit, Desmin, Heulandit, Chlorit, Eisenglanz, Psilomelan, Pyrit, Kupferkies, Magnetkies, Molybdänglanz.

In Gesellschaft von Hornblende- und Augitgraniten tritt auch in dieser Zone

eine schmale aber 2 km lange Schliere von Biotitaugitdiorit auf.

Den Nordrand des Massivs bildet der kalireiche turmalinführende Ilsensteingranit, der in schmalen Apophysen zu Quarzporphyr und Sphärolithporphyr erstarrt ist. Vereinzelt sind jüngere gangförmige Quarzporphyre, ganz selten Andalusitgranite.

Wesentliche Altersunterschiede sind in der Granitzone nicht vorhanden. Auch das Verhältnis zwischen Granit und Diorit in der Ostrand- und der herzynischen Zone ist nur das einer größeren basischen Schliere im Granit, die zwar früher erstarrt aber gleichzeitig intrudiert worden ist.

Stehen die niederländisch (SW—NO) gerichteten Teile des Massivs noch mit den letzten Ausläufern der Faltung in Beziehung, so treten die herzynischen mit Aufpressungen an SO—NW-Spalten in genetischen Zusammenhang. Die hierdurch bedingte Zerstückelung des Schiefergebirges gerade in dieser Zone äußert sich in zahllosen Einschlüssen von Nebengesteinsbruchstücken im Granit derselben (siehe unten).

Diese NW—SO-Zone ist zeitlich jünger als die südlich davon gelegene, deren Streichen etwa senkrecht auf dem der ersteren steht, wenn auch zwischen beiden innerhalb des Granits keine scharfe Grenze, vielmehr ein allmähliger Übergang besteht. Dagegen durchsetzen die Granite der herzynischen Zone den Harzburger Gabbro in zahllosen Gängen, die aber im Gegensatz zu den Apophysen im schieferigen Nebengestein des Nordrandes infolge der im Gabbro noch enthaltenen Wärme grobkrystallin erstarrt sind. Bruchstücke von Gabbro in diesen Gängen zeigen schwache kontaktmetamorphe Beeinflussung.

- II. Der Kontakthof. Mit den Intrusivgesteinen treten sehr mannigfache Sediment- und Eruptivgesteine des Silur, Devon und Culm in Kontakt.
- 1. Silur. Die Quarzitsandsteine des Bruchberg-Ackersilurs werden dabei in grobkörnige weiße Ouarzite verwandelt, Tonschiefer in dichte Hornfelse, Kieselschiefer in helle, feinkörnige, feingebänderte Quarzite. Die Kalke der Silurschichten bei Wernigerode gehen über in weiße Marmore oder in Silikatfelse, von denen eine Plagioklas-Granatfels besonders erwähnt sei, ferner in dichte, hellfarbige Kalksilikathornfelse.

2. De von. Die Sandsteine des Unterdevons liefern hellfarbige, feinkörnige Quarzite, Tonschiefer des mittleren und oberen Devons violette Biotit- oder Andalusithornfelse; Knotenschiefer fehlen so gut wie ganz. Die kalkigen Gesteine liefern teils Kalksilikathornfelse (eine häufige Mineralkombination ist: Quarz, Diopsid, Enstatit, Eisenerz), teils Silikatmarmor (mit Granat,

Diopsid, Zoisit, Epidot).

Die Diabase des mittleren und oberen Devon verhalten sich im äußeren und inneren Teil des Kontakthofes verschieden; im äußeren Teile wird der Diabasaugit ersetzt durch faserige Hornblende, der Plagioklas bleibt im wesentlichen unverändert. Prehnit tritt auf. Im inneren Kontakthofe tritt an Stelle des Augits entweder ein sekundärer, faseriger Pyroxen + Enstatit + Biotit + Eisenerz, oder eine braune, kompakte Hornblende. Der Plagioklas wird in ein Mosaik von Plagioklaskörnern des gleichen Mischungsverhältnisses umkrystallisiert. Von den Füllsubstanzen der Hohlräume in den Diabasmandelsteinen geht Chlorit in feinfaserige Hornblende über, während Carbonate durch Granat, Klinozoisit, Diopsid u. a. Pyroxene, Prehnit, Hornblende, Titanit ersetzt werden.

Die Orthophyrtusse des oberen Mitteldevons sind dunkle Hornselse geworden, die in strukturell sehr mannigfacher Weise aus Orthoklas, Plagioklas, Biotit, Quarz, Eisenerzen, Chlorit, Granat, Klinozoisit, Epidot, Enstatit, Anthophyllit,

Titanit zusammengesetzt sind.

3. Culm. Die schwarzen Culmkieselschiefer sind in weiße Quarzite, die Tonschiefer in Biotit- oder Cordierithornfelse, zum Teil recht deutlich körnig, die Grauwacken in Grauwackenhornfelse umgewandelt.

Zwischen Granit und Gabbro ist im Gebiete des oberen Eckertales ein Komplex metamorpher Gesteine aufgeschlossen, für die sich als Substrat die gleichen Gesteine erkennen lassen (Silur und Culm), die im Kontakthofe um das Massiv die normalen Hornfelse geliefert haben, von denen sie sich aber durch ihre ausgeprägte Schieferung unterscheiden, die sie äußerlich und zum Teil auch strukturell zu gneißartigen Gesteinen, dem sogenannten Eckergneis gemacht hat.

Ein Vergleich mit den normalen Hornfelsen ergibt, daß der Mineralbestand der Eckergneiße dem der entsprechenden Hornfelse des Kontakthofes im ganzen völlig analog ist, daß aber die Struktur infolge der Entwicklung von Krystallisationsschieferung im Sinne von Becke nicht unerheblich Das gilt für die Quarzite wie für Tonschieferhornfelse und umgewandelte Grauwacken. Schieferige Hornblende-Plagioklasgesteine sind wahrscheinlich umkrystallisierte Diabase.

Von speziell mineralogischem Interesse sind die den schieferigen Tonschieferhornselsen des Eckergneißes eingelagerten Kalksilikatselse, unter denen u. a. folgende Kombinationen vorkommen: Diopsid + Prehnit + Granat + Biotit: Diopsid + Zoisit; Diopsid + Orthoklas + Prehnit + Epidot; Diopsid + Bronzit + Hornblende + Labrador; Quarz + Diopsid + etwas Feldspat u. a. m.

Die Entstehung der abweichenden Struktur und Textur wird auf eine Kombination von Belastungsdruck und gleichzeitig einwirkender intensiver Kontakt-

metamorphose auf wenig gestörte Schichten zurückgeführt.

Einschlüsse der durchbrochenen Nebengesteine im Granit und Gabbro sind ungemein häufig, beim Granit speziell in der herzynischen Zone. Von hier werden folgende exogene Einschlüsse beschrieben: Quarzite = umgewandelte Sandsteine und Kieselschiefer; Grauwackenhornfelse; Tonschieferhornfelse, zum Teil vollkommen gleich denen des Kontakthofes (Biotit, Cordierit, Andalusit, Feldspat usw.), doch treten auch dort unbekannte Typen auf, die reich sind an Spinell und Korund, daneben viel Biotit, Kali- und Kalknatronfeldspäte (Andesin) Apatit, Turmalin, Andalusit, Sillimanit; eigentümliche grobkörnige kinzigitartige Gesteine aus Almandin, Cordierit, Plagioklas, Sillimanit, Quarz, Ilmenit, Zirkon, Spinell, Apatit; Kalksilikathornfelse; körnige und porphyrische Diabashornfelse (Augit in sekundären Enstatit + Diopsid verwandelt - rhombischer Amphibol, Magnetit, Biotit, Plagioklasmosaik, Prehnit, Zoisit); Tuffe (Orthoklas, Plagioklas, Skapolith, Pyroxen-Diopsid und diopsidischer Augit-Hornblende, Biotit, Prehnit, Apatit, Pyrit, Titanit, Granat), zum Teil in grobkörnigen Gesteinspartien und auf Trümern in wohlentwickelten Krystallen ausgebildet.

Endogene Einschlüsse sind im Granit die bekannten »basischen Ausscheidungen«, plagioklas- und biotitreicher als der umhüllende Granit; dunkle augit- und biotitreiche Granite, Biotit- und Augitsyenite, Gneiße. Ferner Ballen von Diorit und Bruchstücke von Gabbro in den

herzynischen Granitgängen.

Die exogenen Einschlüsse im Granit zeigen mehrfach sehr deutliche Auflösungs- und Wiederausscheidungserscheinungen. Es bilden sich dabei um die verschwommen begrenzten Einschlüsse Zonen feldspatreicher granitisch struierter Gesteine, die voller Krystalle von Spinell, Cordierit, Biotit aus dem Hornfels stecken. Dabei hat sich oft Granat neu gebildet. Der granitische Quarz ist in getrennten, oft pegmatitisch entwickelten Trümern angereichert, an denen gelegentlich das Nebengestein deutliche Kornvergrößerung zeigt.

Ref.: O. H. Erdmannsdörffer.

15. O. H. Erdmannsdörffer (in Hannover): Über Vertreter der Essexit-Theralithreihe unter den diabasartigen Gesteinen der Deutschen Mittelgebirge (Monatsschr. d. deutsch. geol. Ges. 59, 1907, 16—22).

Derselbe: Petrographische Mitteilungen aus dem Harz. IV. Die silurischen Diabase des Bruchberg-Ackerzuges (Jahrb. preuß. geol. Landesanst. für 1908, 29, I., 1—22).

Derselbe: Über die systematische Stellung der Harzer Keratophyre (Centralbl. f. Min. 4909, 33-44).

Daß unter den als »Diabase« beschriebenen Gesteinen der deutschen Mittelgebirge auch Vertreter alkalireicher Typen der Essexit-Theralithreihe vorhanden sind, ergab die Untersuchung der silurischen Diabase des Bruchberg-Ackerzuges im Harz, im Fichtelgebirge und einiger mitteldevonischer Diabase der rheinischen Schiefergebirge. Sie sind sowohl ihrer chemischen Zusammensetzung nach hierher zu stellen, wie auch in ihrem Mineralbestand deutliche Hinweise auf ihre »Alkali«natur zu finden sind: diese liegen insbesondere im Auftreten von Ägirin, der den Titanaugit umrandet; in der Häufigkeit von Analcim, der

seinem ganzen Auftreten nach nur als Umwandlungsprodukt von Nephelin gedeutet werden kann; in der Entwicklung von Alkalihornblenden besonders Arfvedsonit und barkevikitähnlichen Arten. Die sonstigen Gemengteile sind die der Diabase; doch treten auch unter den Zersetzungsprodukten eigentümlich gefärbte und pleochroitische Hornblenden auf, ferner Natrolit, Prehnit.

Unter den Harzer Gesteinen lassen sich unterscheiden: Analcimdiabase (Teschenite z. T.), hornblende führende und -freie Diabase, in den randlichen Teilen oft Olivin führend. In ihrer Gesamtheit sind sie als Essexit- und Theralithdiabase von den den gabbroiden Magmen entsprechenden Diabasen schlechthin zu unterscheiden.

Auch die Mittelharzer Keratophyre sind — im Gegensatz zu der neueren Auffassung von Rosenbusch — Alkaligesteine; sie enthalten Riebeckit und Ägirin, Albit, Mikroperthit (und Anorthoklase?). Mit den Diabasen sind sie durch Zwischengesteine zu einer kontinuierlichen Reihe verbunden. In dieser tritt mehrfach ein namhafter Orthoklasgehalt neben dem vorwiegenden Plagioklas auf.

Ref.: O. H. Erdmannsdörffer.

16. M. Löw (in Budapest): Über einen Pyrit von Bosnien (Földtani Közlöny 1911, 41, 65-67 ungarisch, 190-192 deutsch, mit 3 Textfiguren).

Im Serpentin von Novi-Seher, 10 km nördlich vom Zepče, findet sich der Pyrit als Adern und eingewachsenen kleinen Krystallen, diese sind hexaëdrisch, pentagondodekaëdrisch und solche, an welchen o (111) und a (100) im Gleichgewichte entwickelt waren. Sicher bestimmbare Formen: a (100), o (111), e (210), d (110), n (211); als unsichere Formen wurden noch beobachtet: (10.1.0), d (610), h (410), D (540), d (11.3.0), d (92).

Ref.: K. Zimányi.

17. Derselbe: Bournonit von Óradna (Ebenda, 67 ungarisch, 192 deutsch, vorläufige Mitteilung.

Die Bournonitkrystalle sind hauptsächlich von Sphalerit und Pyrit, ein anderes Vorkommen ist von abgerundeten Galenitkrystallen und Plumosit begleitet. Goniometrisch wurden folgende Formen bestimmt:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $l\{320\}$ ,  $n\{011\}$ ,  $g\{021\}$ ,  $\Sigma\{031\}$ ,  $o\{101\}$ ,  $x\{102\}$ ,  $z\{201\}$ ,  $y\{111\}$ ,  $p\{223\}$ ,  $\mu\{112\}$ ,  $\varphi\{113\}$ ,  $g\{221\}$ .

Ref.: K. Zimányi.

- 18. Derselbe: Einige seltene Mineralien aus den Gruben von Vaskö (Komitat Krassó-Szörény) (Ebenda, 746—749 ungarisch, 811—815 deutsch, mit 3 Textfiguren).
- 4. Brochantit bildet eine krystalline Kruste, stellenweise radial geordnete, sehr dünne Säulchen auf derbem Hämatit. Die Winkelmessungen, Spaltbarkeit und optischen Eigenschaften stimmen mit jenen des Brochantits; beobachtet wurden die Formen: b {010}, m {110}, r {120}, e {012}, {021} (?). Begleitendes Mineral: radialfaseriger Malachit.
- 2. Gyps findet sich als von säulenförmigen Krystallen zusammengesetzte sternähnliche Gebilde in den Hohlräumen des ockerigen Limonits und den Klüften des derben Malachits, mit den Formen:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $l\{111\}$ .

3. Kleine, nadelförmige Göthitkryställchen umhüllen einen nierenförmigen Hämatit, seine Formen sind:  $d\{2!0\}$ ,  $m\{4!0\}$ ,  $l\{420\}$ ,  $b\{0!0\}$ , die Kryställchen werden oben abgeschlossen von der Pyramide  $t\{36.8.27\}$ , welche jedoch zu  $w\{4!3\}$  sehr nahe steht.

Alle drei Mineralien stammen von der Grube »Reichenstein«, Brochantit ist für den Fundort neu.

4. Szájbélyit vom Berg Daniel.

An einer Stufe war der Ludwigit, unmittelbar im Kontakt mit dem Kalkstein, in diesen eingebettet —, und auf dem Ludwigit sitzend fanden sich sehr feine, weiße Nadeln, welche sich bei der qualitativen chemischen und der optischen Untersuchung als Szájbélyit erwiesen. Die Kryställchen zeigen gerade Auslöschung und optisch negativen Charakter. An dem Szájbélyit von Rézbánya bestimmte der Verf. mittelst der Einbettungsmethode  $\omega=4.65,\ \varepsilon=4.59.$  Von Vaskö war dieses Mineral bisher nicht bekannt.

Ref.: K. Zimányi.

19. B. Mauritz (in Budapest): Die Zeolithe des Gabbro vom Juc-Bache bei Szvinica, Kom. Krassó-Szörény, Ungarn (Földtani Közlöny 1911, 41, 68—69 ungarisch, 193—194 deutsch, mit 1 Textfigur).

Der vollständig frische Gabbro wird stellenweise von Spalten durchsetzt, deren Wände mit einer weißen Mineralkruste überzogen sind, diese besteht teils aus Kalkspat, teils aus kleinen Analcimkrystallen {211}. An einigen Stellen der Kluftwände und in manchen kleinen Hohlräumen sitzen am Analcim äußerst dünne, farblose, durchsichtige Nädelchen mit gut reflektierenden Flächen. Die untere Hälfte der Kryställchen besteht aus Natrolith, die freie obere hingegen ist Mesolith; die Grenze zwischen beiden ist gänzlich regellos. Die Prismenflächen {110} werden oben durch {111} abgeschlossen. Die chemischen Reaktionen bestätigen, daß die Kryställchen  $SiO_2$ , Ca und Na enthalten; die optische Untersuchung weist ebenfalls auf Natrolith und Mesolith hin. Mittelst stark brechenden Flüssigkeiten wurde für den Natrolith erhalten:  $\alpha = 1,478$   $\gamma = 1,490$ ; für den Mesolith 1,505 etwa und eine äußerst schwache Doppelbrechung  $\gamma-\alpha = 0,0005$  nur mittelst der Gypsplatte erkennbar. Es ist der erste sichere Mesolith-Fundort in Ungarn.

Ref.: K. Zimányi.

20. Al. Vendl (in Budapest): Analyse eines Stilbits und Chabasits aus Ungarn (Ebenda, 70—71 ungarisch, 195—196 französisch).

Der Desmin vom Csódiberg bei Dunabogdány ergab:

$Na_2O$	0,24%
CaO	8,44
$Al_2O_3$	46,01
$Fe_2O_3$	Spuren
$SiO_2$	56,21
$H_2O$	19,17
	99,74%

Der Chabasit vom Steinbruche » Sátoros « bei Somosújfalu (Komit. Nográd) hat die folgende Zusammensetzung:

$Na_2O$	1,22%
$K_2O$	0,10
CaO	7,66
MgO	Spuren
$Al_2O_3$	18,42
$Fe_2O_3$	Spuren
$SiO_2$	49,81
$H_2O$	22,32
	99,53%

Ref.: K. Zimányi.

21. Al. Vendl (in Budapest): Über die Sande des Tarim-Beckens (Földtani Közlöny 1911, 41, 272—283 ungarisch, 361—372 deutsch).

Der Verf. untersuchte die Sande, welche Sven Hedin auf seinen asiatischen Forschungsreisen in den Jahren 1899, 1900 und 1901 im Gebiete des Tarimflusses, in der Wüste Taklamakan, in der Gegend des Lop-Nors und in der Gobiwüste gesammelt hat. Es wurden zehn Sandproben nach den üblichen petrographischen Methoden untersucht. Jeder der untersuchten Sande enthält vorherrschend die charakteristischen Minerale des krystallinischen Grundgebirges; nach dem Quarze kommen in größter Menge vor grüne Amphibole, sauere Feldspate, Calcit oft mit Zwillingslamellierung und Glimmer. Außer diesen kommen auch typisch kontakt-metamorphe und pneumatolytische Mineralien vor, wie Staurolith, Rutil, Disthen, Andalusit, Sillimanit, Korund, Turmalin usw.

Bezüglich der detaillierten Untersuchungen, die einzelnen Sandproben betreffend, muß auf die Originalarbeit hingewiesen werden.

Ref.: K. Zimányi.

22. B. v. Horváth (in Budapest): Die chemische Konstitution der Beauxite des Komitat Bihar (Ebenda, 254-257 ungarisch, 341-343 französisch).

Die Beauxitlager des Bihar-Gebirges 1) erstrecken sich auf ein zum oberen Jura gehöriges, etwa 170 km umfassendes Kalksteinplateau. Es wurden 16 Beauxite einer partiellen und 3 einer vollständigen Analyse unterworfen, alle vom westlichen Abhange des Gebirges; 1—6 sind aus der Umgebung von Vaskoh, 7—16 vom Kukuberge in der Nähe der Gemeinde Tizfalu. Nr. 1—14 sind rotbraune, Nr. 15—16 graue Beauxite, mit Ausnahme dieser beiden letzteren enthalten sie weniger als 3 % Kieselsäure, somit sind sie für Aluminiumfabrikation geeignet.

Nr.	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Nr.	SiO <sub>2</sub> %	$Al_2O_3$ %
4	1,52%	53,20%	9	2,22%	57,89%
2	2,10	44,30	10	1,42	39,32
3	1,81	43,36	11	1,01	50,36
4	2,11	41,25	12	2,07	56,72
5	0,92	38,42	13	1,49	53,39
6	1,52	58,26	14	1,12	58,60
7	2,23	53,43	15	12,38	58,74
8	0,34	55,36	16	5,55	52,11

<sup>1)</sup> Siehe diese Zeitschr. 1908, 44, 72 und 1911, 49, 504.

Der braunrote (Nr. 1 und 6) und weiße (Nr. 15) Beauxit hat folgende Zusammensetzung:

	Nr. 4	Nr. 6	Nr. 45
$SiO_2$	1,52 %	1,52%	12,38%
$FiO_2$	3,40	1,95	3,95
$Al_2O_3$	53,20	58,26	58,74
$Fe_2O_3$	27,66	30,22	7,84
MgO	Spur	0,09	0,41
CaO	0,20		0,32
$H_2O$	14,39	8,09	16,34
Zusammen	100,07%	100,13%	99,65%

Ref.: K. Zimányi.

23. K. Papp (in Budapest): Die Manganerzlagerstätten bei Godinesd im Kemit. Hunyad (Földtani Közlöny 1911, 41, 551—564 ungarisch, 604—615 englisch, mit 5 Textfiguren).

Östlich von der Gemeinde Zam am Maros-Flusse in der Umgebung von Tomasesd, Godinesd und Petresd kommen Eisen- und Manganerzlager vor, wie dies die zahlreichen Ausbisse und die Reste älterer Bergbaue beweisen. Die Gegend ist geologisch sehr abwechslungsvoll, die verbreitetsten Gesteine sind Melaphyr, Augitporphyr und deren Tuffe, welche von Klippenkalkstein überlagert werden; diesen wie auch den Melaphyr durchbrechen Pikrit, Porphyrit, Granodiorit, Andesit und Basalt. Hauptsächlich finden sich hier Manganerze, weniger Brauneisenstein, aber auch Eisen- und Kupferkies. Die Manganerze sind Pyrolusit, Manganit, Polianit und Wad; der Mangangehalt ist im Durchschnitt 40%. Zwei Analysen des Manganerzes ergaben folgendes Resultat:

### I. Vom Berge Meruluj:

$$\begin{array}{cccc} SiO_2 & 7,36\% \\ Fe_2O_2 & 6,07 \\ Al_2O_3 & 4,39 \\ MnO & 74,82 \\ CaO & 0,85 \\ S & 0,17 \\ H_2O & 5,84 \\ \hline Summe & 99,47\% \\ \end{array}$$

II. Vom Grubenfeld » Remény « im Tale des Bajlor-Baches:

In Säuren unlöslich 
$$MnO$$
  $72,20$   $Fe_2O_3$   $7,20$  Summe  $99,80\%$ 

Die Analyse I. führte K. Emszt, H. Gy. Szilágyi aus.

Ref.: K. Zimányi.

24. K. Neubauer (in Budapest): Daten zur Kenntnis der Silikatschmelzlösungen (Földtani Közlöny 1911, 41, 72-85 ungarisch, 197-205 deutsch).

Die untersuchten Silikatschmelzlösungen bestanden aus den folgenden drei Silikaten:

> $KAlSi_2O_6$  (Leucit)  $KAlSi_3O_8$  (Orthoklas)  $85CaMgSi_2O_6$  +  $45CaFeSi_2O_6$  (Diopsid).

Das Mischungsverhältnis und die berechnete Zusammensetzung der hergestellten und untersuchten Silikatschmelzlösungen waren folgende:

Versuch	Leucit	Diopsid	Orthoklas
Ia und Ib	70 %	15 %	45 %
IIa » IIb	60	25	45
IIIa » IIIb	42,5	42,5	4.5
lVa • lVb	25	60	45
Va > Vb	15	70	45

Versuch	$SiO_2$	$Al_2O_3$	FeO	CaO	MgO	$K_2O$
Ia und Ib	56,49%	19,09%	0,65%	3,80 %	2,37%	17,60%
Ha > Hb	56,43	16,75	1,08	6,34	3,95	45,45
IIIa » IIIb	56,32	12,67	4,85	10,77	6,74	11,68
IVa » IVb	56,22	8,58	2,61	15,21	9,47	7,94
Va » Vb	56,46	6,25	3,04	17,74	44,05	5,76

Die Schmelzen mit 24 stündiger Abkühlungsdauer sind mit »a«, die mit 32 stündiger mit »b« bezeichnet. Die Ausführung der Versuche geschah nach der bekannten Doelter'schen Methode, die Bestimmung der Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte mit dem Doelter'schen Krystallisationsmikroskop.

Es werden die Beobachtungen bei einzelnen Versuchen beschrieben und die Temperaturen bei den Schmelzpunktbestimmungen genau angegeben. Der Anfang des Schmelzens 1190°—1205° fällt ungefähr zusammen mit dem Schmelzpunkte des Orthoklases 1190°; das Beenden des Vorganges findet statt bei einer Temperatur, welcher ungefähr das arithmetische Mittel der drei Schmelzpunkte entspricht, bevor noch der Schmelzpunkt des am schwersten schmelzenden Leucites erreicht wird. Der Beginn der Krystallisation ist ausnahmslos niedriger, 1090° bis 1170°, als die Schmelzpunkte der Komponenten, wie dies schon Doelter beobachtete.

Zuerst scheidet sich Leucit aus in guten oder abgerundeten Krystallen, nachher Diopsid in scharfen, vollständigen Krystallen, welche oft auch Leucit-krystalle in sich schließen; Orthoklas krystallisierte nicht aus, sondern bildet nur Glas. Auffallend rasch geschah das Wachsen der Diopsidkrystalle; beim Versuch 4 (im Temperaturintervalle 1115—1085° während 19 Minuten) wurde die Krystallisationsgeschwindigkeit der Diopsidkrystalle für 0,01—0,02 mm per Minute bestimmt.

Ref.: K. Zimánvi.

25. K. Emszt und P. Rozlozsnik (in Budapest): Beiträge zur Kenntnis der Basaltgesteine des Medvesgebirges (Földtani Közlöny 1911, 41, 257—272 ungarisch, 343—361 deutsch. Mit einer Tafel und 3 Textfiguren).

In dieser petrographischen Arbeit werden einige Basaltgesteine des Medvesgebirges (Komitat Nográd) eingehend beschrieben; es wurden untersucht das Gestein vom Steinbruche Eresztvény bei Somoskö, von Korlát ungefähr 5 km NO von Fülek, der Basaltsäulen des Nagysalyó, des Várhegy bei Somoskö und vom Ragácsberg bei Ajnácskö (Komitat Goïnör). Die Gesteine sind Nephelinbasanite und Basanitoide; der Basalt von Ajnácskö führt Korundausscheidungen. In chemischer Beziehung steht der Basanit des Medvesgebirges den tephritischen Basaltgesteinen des böhmischen Mittelgebirges sehr nahe.

Ein kleines Korn der Korundausscheidung, welches gegen das Nebengestein von einer schwarzen, harten Kruste begrenzt war, wurde von K. Emszt mit folgendem Resultat analysiert:

Ref.: K. Zimányi.

26. J. Loczka † (in Budapest): Chemische Analyse des Pyrargyrites von Nagybánya (Annales hist.-natur. Musei Nat. Hungar. 1911, 9, 318—320 ungarisch, 320—323 deutsch).

Der analysierte Pyrargyrit stammt vom selben Vorkommen, welches Zimányi²) krystallographisch beschrieb.

Das spez. Gewicht bei 17,5—20,7° C 5,851 und 5,853, Mittelwert 5,852. Die Analyse wurde nach den bekannten Methoden ausgeführt und ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $3 Ag_2 S. Sb_2 S_3$
S	17,82 %	17,82 %
Аg	59,82	59,97
Cu	0,07	
Fe	0,12	-
Sb	22,00	22,21
As	0,08	
	99,91 %	100,00 %

Ref.: K. Zimányi.

27. G. Toborffy (in Budapest): Diopside von Vaskö in krystallographischer und optischer Beziehung. (Ebenda, 278—284 ungarisch, 284—282 französisch. Mit 4 Tafel.)

Die vom Verf. beschriebenen Krystalle sind von einem anderen Vorkommen als jener Mn-haltige Diopsid, welchen Weinschenk<sup>3</sup>) ebenfalls von Vaskö be-

<sup>4)</sup> Das Ferro- und Ferrieisen wurde nicht abgesondert.

<sup>2)</sup> Ref. diese Zeitschr. 1914, 58, 72.

<sup>3)</sup> Tschermak's Min. petr. Mitt. 1903, 22, 363. — Ref. diese Zeitschr. 1906, 41, 492.

schrieb. Die gemessenen Krystalle waren prismatisch oder nach a{100} dicktafelförmig (1,5-4 mm lang, 1-3 mm breit), die größeren waren olivengrün durchscheinend, die kleineren gelblichgrün durchsichtig. Die goniometrisch bestimmten Formen sind:

a	{100}	χ {	021}
b	(010)	9	061}
0	(001)	`u {	[444]
g	(210)	v	[221]
m	{440}	$d$ {	[131]
$\omega$	{120}	8	[7+1]
	(504)		[211]
p	₹₹01}	λ {	[334]

In der Prismenzone waltet vor  $a\{100\}$ ,  $b\{040\}$  ist meistens klein oder fehlt, von den Terminalflächen ist  $z\{024\}$  die größte. Die meisten Krystalle sind Kombinationen von 7—8 Einzelformen, die flächenreichste hatte 43 Formen. An der Fläche  $b\{040\}$  wurde die Auslöschungsschiefe zu c $c=39^\circ$  im stumpfen Axenwinkel bestimmt. An zwei zu den Mittellinien senkrechten Platten wurde für Na-Licht in Cassiaöl (n=4.6225) erhalten:

$$Ha = 30^{\circ} 52'$$
  
 $Ho = 64 18$ 

woraus  $2Va = 59^{\circ}$  48' und  $\beta = 4,6798$ . Über das nähere Vorkommen und die Begleitmineralien sind keine Angaben.

Ref.: K. Zimányi.

28. E. Balogh (in Kolozsvár): Die bituminösen Kalke und ihre Mineralien aus der Umgebung von Kolozsvár, Kajántó und Torda. (Múzeumi Füzetek. Az erd. Nem. Múzeum Értesítője 1911, 1, 2—31 ungarisch, 51—80 deutsch. Mit 4 Tafel und 6 Figuren im Text.)

Die bituminösen Kalke des oberen Mediterrans in siebenbürgischen Becken kommen nur an einigen Orten mit beschränktem Auftreten vor, und zwar in der Umgebung von Torda der Koppánd-Sinfalvaer etwa 10 km langen Linie entlang, der Graben des Békás nächst Kolozsvár, und in einem Graben nordöstlich von Kajántó (nördlich von Kolozsvár). An diesen Fundorten findet man überall gleichzeitig oberen mediterranen Gyps. Die Sedimentation ist am schönsten entwickelt bei Torda, im Békäsgraben und Kajántó findet sich der bituminöse Kalk nur in zerstreuten Nestern. In der Nähe des Gypses kommen auch bituminöse Mergel vor; diese, wie auch die Kalke, lagern entweder unmittelbar auf dem Gyps oder in dessen Innerem. Im Kalke des Békásgrabens und bei Kajántó findet man oft kubische Höhlungen, deren Wände mit Anagonitkryställchen oder Chalcedon, seltener von kleinen Kalkskalenoëdern bedeckt sind. Aus der einfachen Würfelgestalt, sowie der geologischen Lage, folgert der Verf., daß in diesen Höhlen ursprünglich Steinsalzkrystalle waren. — Die bituminösen Kalke enthalten immer sekundär gebildete Mineralien, welche den Mergeln durchaus fehlen. Von den Mineralvorkommen sind der Cölestin und Baryt vom Dobogóberge bei Koppand 1) schon längere Zeit bekannt.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 4890, 17, 540, 542, 548 u. 545.

- 4. Der Calcit ist sehr verbreitet als feine Spaltausfüllung; aufgewachsene Krystalle sind am häufigsten am Dobogóberge, kommen aber auch in den bituminösen Kalken von Hosszúvölgy, Békás und Kajántó als kleine Rhomboëder und Skalenoëder vor.
- 2. Für den Cölestin ist Hosszúvölgy (S von Szind) ein neuer Fundort für kleine säulenförmige Krystalle.
- 3. Schwefel findet sich ebenfalls in den kleinen unregelmäßigen Hohlräumen als Ausfüllung, zuweilen in schlecht ausgebildeten  $p\{111\}$  Krystallen. An den schwefelhaltigen Handstücken fehlt der Gölestin und umgekehrt.
- 4. Baryt bildet im Kalk von Kajántó derbe oder fächerförmige Faseraggregate in den bereits erwähnten Würfelnegativen.
- 5. Quarz, Chalcedon und Opal; die ersteren sind sehr verbreitet am Békásgraben bei Kolozsvár und Dobogóberge, der Opal ist schon seltener und nur von Kajántó bekannt. Die schmalen und sich kreuzenden Spalten werden beinahe nur von Chalcedon erfüllt, hingegen kommt der Quarz in Nestern vor; zuweilen sind die Würfelnegative von Kajántó durch Chalcedon erfüllt. In den Spalten des bituminösen Kalkes von Békáspatak und Hosszúvölgy findet man selten schöne kleine Bergkrystalle, größere jedoch und häufiger im Cölestinlager des Dobogóberges von der Form  $m\{10\overline{1}0\}$ ,  $r\{40\overline{1}4\}$ ,  $z\{04\overline{1}4\}$ . Die Quarz-, Chalcedonbildungen kommen meistens vergesellschaftet vor, wobei der Chalcedon als dünne Schicht den Quarz umschließt. In den Chalcedonbildungen unterscheidet der Verf. die Varietäten: den eigentlichen Chalcedon, Leutecit und Quarzin, deren Vorkommen und mikroskopisches Verhalten ausführlich beschrieben werden.
- 6. Aragonit. Als faserige Körner kommt der Aragonit bei Kajántó in den Quarz-Chalcedon- und Opalgebilden vor; in größeren Blöcken als körnige, faserige oder kryptokrystallinische Massen findet er sich im Békásgraben. In den Hohlräumen der Aragonitblöcke und des bituminösen Kalkes kommen auch kleine Krystalle vor, deren Typus vom gewöhnlichen abweicht. Die Aragonitkrystalle sind nach b (040) tafelförmig und nach der Brachydiagonale gestreckt. An den Krystallen, welche meistens Zwillinge sind, waren die Brachydomen am besten ausgebildet; die häufigsten Formen sind: b (040), c (001), m (440) und k (041), außer diesen vereinzelt noch einige streifenförmige Domenflächen und ein steileres Brachydoma mit breiter Fläche, welches sich jedoch von schmalen Flächenelementen zusammengesetzt erwies; die sehr schwankenden Neigungswinkel erstrecken sich größtenteils auf das Zonenstück von  $\{0.42.49\}$  bis  $\{0.46.5\}$ . Makrodomen und Pyramiden konnten durch Messung nicht nachgewiesen werden. Der Verf. berechnete auch ein Axenverhältnis, jedoch infolge der nicht tadellosen Reflexe nur auf Grund sehr schwankender (bis zu 20') Winkelwerte.

Einfache Krystalle sind selten, meistens Penetrations- oder Juxtapositions-zwillinge nach  $m\{440\}$ .

Nach der Analyse von E. Kiss haben die wasserklaren Krystalle die Zu-

Der Békáser Aragonit hat sich wahrscheinlich ähnlich wie derjenige von Korund aus kalten Salzlösungen abgeschieden.

Die Mineralienvorkommen nach Fundorten zusammengefaßt sind folgende:

Fundorte	Schwefel	Quarz	Сhalcedon	Opal	Kalkspat	Aragonit	Baryt	Colestin
1. Bei Koppánd der Dobogóberg		*	*		*	_	*	*
2. Nördlich von Szind die Gypskuppe .		*	*			_		
3. Südlich von Szind, Hosszúvölgy	*	*	*	_	alt	_		*
4. Mészkö	_	ak.	*	_	-			
5. Nächst Kolozsvár der Békásgraben .		sk	*	_	3k	*		
6. Kajántó		*	*	*	*	*	*	_
				Ref.	: K.	Zima	inyi.	

Rei. A. Zimanyi.

29. B. Ježek (in Prag) und A. Šimek (in Groningen): Über krystallisiertes Ferriorthoarseniat. (Rozpravy české Akademie, Prag 1911, 20, Nr. 16, 6 S.)

Bei der Deacon'schen Methode zur Chlorgewinnung entstanden auf den Tonkugeln zahlreiche, vorherrschend schwarze, diamantglänzende, prismatische Krystalle, welche sich chemisch als Ferriorthoarseniat  $FeAsO_4$  erwiesen.

Die aus der chemischen Fabrik von Hruschau in Schlesien stammenden Krystalle wurden auf ihre morphologischen, physikalischen sowie chemischen Eigenschaften untersucht.

Krystallsystem monoklin, wahrscheinlich monoklin-prismatisch; es wurden 45 Krystalle goniometrisch untersucht auf dem einkreisigen sowie zweikreisigen Goniometer. Aus den Werten eines vorzüglich ausgebildeten Krystalles

$$\varrho(001) = 12^{\circ} 52' 
\varrho(\overline{1}11) = 24 2 
(111): (\overline{1}\overline{1}1) = 34 13$$

folgt das Axenverhältnis:

$$a:b:c = 0.6155:1:0.3221$$
  
 $\beta = 77^{\circ} 8'.$ 

Die Flächenausbildung der Klinodomen und Pyramiden möchte vielleicht auf die sphenoïdische Klasse hinweisen, obschon die orthodiagonale Axe keine Polarität auf pyroëlektrischem Wege zeigt.

Folgende Formen wurden sichergestellt:

$$b \ (010), \ c \ (001), \ m \ (110), \ n \ (210), \ q \ (011), \ k \ (021), \ \tau \ (\overline{4}01), \ \omega \ (\overline{1}11).$$

Die dazugehörenden \( \phi \) und \( \rho \) sind:

	q	)	ę			
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen		
b (010)	0° 0′	0° 0′	90° 0′	900 0'		
m (110)	59 2	58 50	90 0	90 0		
n(210)	73 18	73 28	90 0	90 0		
c (001)	90 0	90 0	42 52	12 51		
q (044)	35 201	35 28	24 33	24 32		
k(021)	20 46	20 58	34 21	34 19		
τ (401)	90 0	90 0	62 28½	62 35		
ω (111)	43 45	43 50	24 2	24 2		

Der Krystallhabitus ist vertikal-prismatisch, gewöhnlich dunn säulenförmig; die Krystalle sind fast immer mit einem Pole aufgewachsen. Die häufigsten Flächen sind diejenigen der Prismenzone, die Basis und die Pyramide  $\omega$ . Die Prismenzone ist vertikal gestreift.

Deutliche Spaltbarkeit nach c ist zu beobachten. H=5, spez. Gewicht = 4,32. Die Krystalle sind schwarz bis braunschwarz, nur an den Kanten durchscheinend, diamant bis halbmetallisch glänzend; im Dünnschliffe aber sind sie durchsichtig mit einer gelben bis braunen Farbe.

Die Auslöschung auf b ist 53° gegen c in dem stumpfen Winkel  $\beta$ . Der mittlere Brechungsexponent  $n_{Na} = 4.78$  (durch Immersionsmethode im Methylenjodid + Schwefel).

Der Pleochroismus ist stark: a = grünlich schwefelgelb, b = dunkel braungelb (auf der Basis bestimmt). Auf  $b(0 \cdot 10)$  in der einen Auslöschungsrichtung (53° gegen c) olivenbraun, senkrecht dazu heller gelbbraun.

Vor dem Lötrohre leicht schmelzbar, in den Säuren nur schwer löslich.

Analyse:

$$\begin{array}{ccc} Fe_2O_3 & 40,45 \% \\ As_2O_5 & 57,57 \\ \text{Summe} & 98,02 \% \,. \end{array}$$

Daraus die Formel FeAsO4, die erfordert:

Von den schon von Arzruni angeführten Verbindungen sind auf den Tonkugeln noch folgende Verbindungen vorhanden: honigrote monokline Krystalle des arseniksauren Eisens  $FeAsO_3$ , farblose oder weißliche Krystalle vermutlich von  $FeAsO_4$ . 5  $A_2O$ , außerdem grünblaue und saftgrüne Krystalle, die anderen, wenig bekannten Verbindungen gehören.

Ref.: V. Rosický.

30. V. Rosický (in Prag): Über die Beziehung der Dichte zu den Lichtbrechungsexponenten (Rozpravy české Akademie, Prag 1911, 20, Nr. 5, 8 S.).

Der Verf. schlägt einen neuen Weg vor, um die Beziehungen der Dichte zu den Lichtbrechungsexponenten ausdrücken zu können; er betrachtet seine Erwägungen nur als einen Versuch, indem man sie erst auf allgemeine Gültigkeit prüfen muß.

Es werden folgende Ausdrücke gebildet:

4. Als Maß der optischen Elastizität der kubische Inhalt des Fresnel'schen Ellipsoïdes (F)  $\frac{4}{3}$   $\frac{\pi}{\alpha\beta\gamma}$  bei den zweiaxigen,  $\frac{4}{3}$   $\frac{\pi}{\omega^2\epsilon}$  bei den einaxigen,  $\frac{4}{3}$   $\frac{\pi}{n^3}$  bei den isotropen Substanzen.

2. Als Maß des Brechungsvermögens der Indikatrixinhalt (R)

$$\frac{4}{3}\pi\alpha\beta\gamma$$
 bzw.  $\frac{4}{3}\pi\omega^2$  bzw.  $\frac{4}{3}\pi n^3$ .

- 3. Der Quotient  $\frac{F}{d}$ .
- 4. Der Quotient  $\frac{R}{d}$ .

In beiden Fällen bedeutet d die Dichte.

Es sollen hier einige Beispiele angeführt werden:

		1	Tabelle I.			
	MG.	d	n	Autor	R/d	F/d
$Sr(NO_3)_2$	211,08	2,98	4,5667	Fock	5,4	0,36
$Ba(NO_3)_2$	264,42	3,25	4,5746	do.	5,4	0,34
$Pb(NO_3)_2$	330,92			Topsøe- Christiansen	5,2	0,16
		7	Tabelle II.			
	MG.	d	n	Autor	R/d	F/d
Steinsalz	58,50	2,18	1,544	Langley	7,4	0,52
Kerargyrit	443,34	5,55	2,064	Wernicke	6,6	0,09
Bromargyrit .	187,80	5,9	2,253	do.	8,1	0,06
		Т	abelle III.			
	MG.	d	n	Autor	R/d	F/d
Apatit	504,57	3,2 $\omega = 4,63353$ $\varepsilon = 4,63162$		Wolff	5,7	0,30
Pyromorphit .	1356,08	7,	$\omega = 2,064$ $\varepsilon = 2,049$	Bowman	5,3	0,07
Mimetesit	1487,84	7,25	$\omega = 2,144$	do.	5,7	0,06
		l l	$\varepsilon = 2,129$ Tabelle V.	1	1	1
					70/1	T7. 1
	MG.	d	n	Autor	R/d	F/d
Anhydrit	136,16	2,96	$\alpha = 4,5693$	Mühlheims	5,6	0,35
			$\beta=1,5752$			
Cul. II	400.00	3,97	$\gamma = 4,6130$		4 11	
Cölestin	lestin 183,68		$\alpha = 1,6220$	Arzruni	4,5	0,24
			$\beta = 1,6237$ $\gamma = 1,6309$			
Baryt	233,46	4,49	$\gamma = 1,6369$ $\alpha = 1,6369$	Offret	4,4	0,21
Daige	200,40	7,70	$\beta = 1,6384$	Onter	7,1	0,21
			$\gamma = 1,6491$			
Anglesit,	302,96	6,39	$\alpha = 1,8771$	Arzruni	4,4	0,10
		, , ,	$\beta = 1,8823$	100000000000000000000000000000000000000	7,7	0,10
			1,000			

Aus diesen Zehlen sehen wir, daß der Ausdruck R/d bei den isomorphen und symmorphen Reihen meistens recht nahe Werte liefert (etwas größere Schwankungen sehen wir bei der regulären Reihe der Haloïde), während F/d mit dem steigenden Molekulargewicht (M.-G.) sinkt. Den morphologischen Verschiedenheiten des Anhydrits gegenüber der Barytgruppe entsprechend, ist auch sein Wert für R/d stark verschieden.

Nicht minder interessant ist die Diskussion der Calcit-Aragonitreihe (Tab. IV) und der schwefel- und selensauren Salze von  $(NH_4)$ , K, Rb, Cs, Te, welche eingehend von Tutton untersucht werden (Tab. VI).

Tabelle VII 1).

d	n	R/d	F
2,713	$\omega = 1,6545$	6,27	4,03
2,95	$\alpha$ ) = 1,5282 $\beta$ ) = 1,6778	6,12	0,97
3,84	$\omega = 2,5237$	17,06	0,27
4,065	a = 2,4589 b = 2,5507	17,84	0,24
4,239	$\gamma$ ) = 2,6637 $\omega$ = 2,5752 $\omega$ = 3.8544	18,69	0,22
3,18	$\alpha'_{1} = 1,6300$ $\beta'_{2} = 1,6361$	5,76	0,96
3,235	$\gamma$ ) = 4,6410 $\alpha$ ) = 4,6533 $\beta$ ) = 4,6554	5,94	0,94
3,603	$\gamma$ ) = 1,6752 $\alpha$ ) = 1,7101 $\beta$ ) = 1.7489	5,90	0,83
	2,713 2,95 3,84 4,065 4,239 3,18	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Die vorliegende Zusammenstellung beweist, daß die Werte R/d der polymorphen Körper bedeutend verwandte Größen sind; dasselbe gilt für die Inhalte der Fresnel'schen Ellipsoïde F (in der letzten Kolonne), welche immer mit steigender Dichte sinken. (Autorreferat.)

31. B. Ježek (in Prag): Whewellit vom Bruch bei Dux (Rozpravy cěské Akademie, Prag 1911, 20, Nr. 2, 9 S., 1 Taf.).

Die Whewellitkrystalle sitzen auf einem gelbbraunen bis rotbraunen Sphärosiderite; sie sind höchstens 8 mm groß und selten vollkommen wasserklar. Es wurden auf dem Goldschmidt'schen zweikreisigen Goniometer insgesamt 12 Krystalle gemessen und zwar so, daß b (010) als Pol und die Zone  $\{b$  (010) x (011) c (001) als Hauptmeridian benutzt werden.

Die sichergestellten Formen sind: b (040), c (001), r (240), m (410), n (230),  $\mu$  (120), l (130), e (701), \*N (203), x (011), \*O (013), w (016), f (112), o (316), q (319), p (216), \*R (12.9.40), \*V (358), \*Q (3.7.47), \*S (10.5.16), \*T (423).

<sup>4)</sup> Die Zahlen wurden der Abhandlung Taubert's entnommen.

Die mit \* bezeichneten Formen sind neu. Die zu denselben gehörenden Daten sind:

	Gemesse	n:	Berechnet:			Zahl d. Flächen	
N	$\varphi = 37^{\circ}48', \varrho$	$= 89^{\circ} 48'$	$\varphi = 37^{\circ} 40', \ \varrho =$	$=90^{\circ}$	)	5	3
0	0	66 35	0	66	27'	4	4
R	27 45	72 50	27 50 1	73	4.4	40	5
V	34 26	50 52	34 32	50	49	4	4
Q	16 5	60 30	16-14	60	37	4	4
S	36 <b>7</b>	75 0	36 18	75	40	4	4
T	54 19	71 28	51 19	74	23	2	4

Die sechs interessantesten Kombinationen sind:

- 1. bcrmnuexOwfV,
- 2. bcmulexwfN,
- 3. bcmnuxwfR,
- 4. bcrmnuexOwfopq (Zwilling),
- 5. bcrmexwfopqTQ (Zwilling),
- 6. b c r m u l e x w f S o p q (Zwilling).

Gut bis vollkommen sind die Flächen der vertikalen und klinodomatischen Zone ausgebildet. Manche Flächen (N, o, p, q, R und c) geben gewöhnlich schlechte Reflexe, da sie gekrümmt, gestreift oder facettiert sind. Vortrefflich spiegelt die immer ausgebildete Form f(112).

Die Krystalle sind teils einfach, teils (und zwar viel häufiger) verzwillingt. Die Zwillinge sind entweder nach e dünntafelig oder nach der b-Axe säulenförmig verlängert.

Auf dem Totalrefraktometer wurden folgende Werte bestimmt:

$$Li$$
 Na  $Tl$   
 $\alpha = 1,4878$  4,4909 1,4939  
 $\beta = 1,5513$  1,5554 1,5599  
 $\gamma = 1,6450$  1,6502 1,6567.

Daraus folgt:

$$\begin{array}{ll} Li & \gamma - \alpha = 0.1572 \\ Na & \gamma - \alpha = 0.1593 \\ Tl & \gamma - \alpha = 0.1628 \end{array}.$$

Auf b wurde folgende Auslöschung gemessen:

Zur Kante bc (im scharfen Winkel  $\beta$ ) . . . 13° 0′ > ba (im stumpfen Winkel  $\beta$ ) . . . 30 0 > Zwillingsgrenze 6 30

Der Axenwinkel wurde in der Rohrbach'schen Lösung bestimmt; die Brechungsexponenten derselben sind:

$$n_{Li} = 1,7121$$
 $n_{Na} = 1,7303$ 
 $n_{Tl} = 1,7489$ .

Aus den Werten:

$$Li$$
 2  $Ro = 84^{\circ} 51\frac{1}{2}'$  folgt 2  $Va = 83^{\circ} 45'$   
 $Na$  2  $Ro = 83$  55  
 $Tl$  2  $Ro = 82$  50
2  $Va = 84$  15

Ref.: V. Rosický.

32. F. Slavík (in Prag): Über die Morphologie des Samsonites (Rozpravy české Akademie, Prag 1911, 20, Nr. 20, 9 S.).

Das von Werner und Fraatz unlängst beschriebene neue Mineral aus der Samsongrube von Andreasberg am Harz, Samsonit, wurde morphologisch noch nicht eingehender untersucht. Der Verf. konnte 12 Krystalle messen und die krystallographischen Konstanten bestimmen.

Krystallsystem monoklin, wie es auch Werner und Fraatz erkannt haben, wahrscheinlich prismatisch. Die Krystalle ähneln sich zuweilen den rhombischen Kombinationen.

$$a:b:c = 1,2776:1:0,8180$$
  
 $\beta = 92^{\circ}46'.$ 

Folgende Formen wurden gefunden:

a (100), l(210), m (110), n(120), q(140), d(101), f(103),  $e(\overline{1}01)$ ,  $g(\overline{3}01)$ ,  $\pi$  ( $\overline{1}11$ ),  $\sigma$  ( $\overline{4}73$ ).

Außerdem wurden einige unsichere und vicinale Formen sichergestellt: eine derselben war nahe dem Symbol ( $\overline{4}04$ ), eine andere lag zwischen ( $\overline{6}04$ ) und ( $\overline{3}04$ ); wieder andere näherten sich den Positionen von (404), (670), (340), bzw. sie lagen zwischen (430) und (440).

#### Winkeltabelle:

Gemesse	n:		Bere	chnet:	Kanten:
$m(110): m'(1\bar{1}0)$	= *103°	50'			6
$c(\overline{1}01): d(101)$	and the second	1.4	_	_	7
: π (111)		8	_	_	7
: f(103)	= 45	23	45°	20'	8
$: g(\overline{3}04)$		37	34	164	2
: a (100)		17	59	$20\frac{3}{1}$	2
: m (110)	= 71	26	74	401	2
d(101): a(100)		15	55	251	2
: π (144)		13	69	58	4
: m(440)		44	69	301	2
: q(140)		59	83	443	4
$f(103): g(\overline{3}01)$	= 76	46	76	367	4
: m (440)		59	84	$0\frac{1}{9}$	4
: π (111)		59	54	544	2
m(110): l(210)		56	19	142	9
: n(420)		24	16	413	40
: π (144)		39	4.4	511	2
$\pi(\bar{1}11): q(\bar{1}40)$		43	49	501	4
$\sigma(\overline{473}): \sigma'(\overline{473})$		43	112	7	2
: e(101)		32	56	271	2
: f(103)		32	70	38	2
: π (₹11)		37	21	40	Ĩ
$: m(\overline{1}10)$		37	29	381	9
: q(\(\bar{1}\)40)		5	28	101	ī
. 4 (140)		U	40	102	

Seltenere Formen sind: a, q, g,  $\sigma$ : die übrigen fehlen fast niemals. Der Krystallhabitus ist immer vertikalsäulig bis nadelig; die größten Flächen gehören dem Grundprisma m, in der Polaesbildung gewohnlich den Orthodomen.

seltener den Pyramidenflächen. Durch gleichmäßige Entwicklung der beiden Orthodomen d und e wird der Habitus pseudorhombisch. Die für den Habitus wichtigsten Formen sind: m, d, e, f,  $\pi$ .

Samsonit steht in einer interessanten Beziehung zur Xanthokonreihe:

Es wäre jedoch nicht vorteilhaft, die Parameterverhältnisse beim Samsonit zu verändern, da seine Formen durch solche Transformation viel komplizierter werden; umgekehrt wäre auch für Xanthokon, Pyrostylpnit und Stylotyp eine Umrechnung auf die Position des Samsonit ganz unvorteilhaft (die von Miers ür Xanthokon als Grundpyramide angenommene Form bekommt dabei den symbol {10.15.12}. Man kann also sagen, daß Samsonit zu den genannten Mineralien in derselben Beziehung steht wie der Anhydrit zur Barytgruppe, Miargyrit zum Lorandit, Datolith zum Euklas usw.

Im Laufe des Druckes veröffentlichte Bruhns seine Messungen am Samsonit. Bruhns wählte eine andere Stellung für Samsonit und fand: a:b:c=0.74293:1:0.82042;  $\beta=120^{\circ}46'$ . Für Transformation dienen folgende Formen:

$$pqv Br. = hkeSlk,$$

wobei

$$h = -(2p + r), \quad k = q, \quad l = r;$$

umgekehrt:

$$p = -(h + l), \quad q = 2k, \quad r = 2l.$$

Zum Vergleich einzelner, von Bruhns und Slavík gefundener Formen in beiden Positionen dient folgende Tabelle. Es sei noch bemerkt, daß Bruhns einige Formen gefunden hat, die an Slavík's Materiale nicht vorhanden waren, und zwar b(010),  $h(\bar{5}01)$ , p(111), r(212) (in Slavík's Position geschrieben); umgekehrt fehlten an seinen Krystallen die von Slavík sichergestellten Formen a(100), l(210), q(140),  $\sigma(\bar{4}73)$ .

Buchstabe: Slavík's Position: Bruhns' Position:

a	(400)	(400)
b	(040)	(040)
l	(210)	(110)
m	(440)	(120)
n	(120)	(140)
	(440)	(180)
$egin{array}{c} q \ d \end{array}$	(101)	(101)
e	(101)	(001)
f	(103)	$(\overline{2}03)$
	$(\overline{3}  0 1)$	(404)
$egin{array}{c} g \ h \end{array}$	$(\overline{5}01)$	(201)
p	(111)	(114)
r	(212)	$(\overline{2}12)$
$\pi$	(744)	(011)
σ	(473)	
U	(413)	(1.14.6)

Ref.: V. Rosický.

33. St. Kreutz (in Krakau): Piëzooptisches Verhalten von Salmiak (Bull. d. Akad. d. Wissensch. in Krakau 1911, 118—122).

Das optische Verhalten der Salmiakkrystalle, welche einem einseitigen Druck ausgesetzt sind, ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Druckrichtung:

Optisches Verhalten:

Würfelnormale

Einaxig negativ (die Schwingungsrichtung a ist der Druckrichtung parallel).

Oktaëdernormale

Einaxig positiv (die Schwingungsrichtung c ist der Druckrichtung parallel).

Rhombendodekaëdernormale Zweiaxig, Axenebene die zur Druckrichtung senkrechte Rhombendodekaëderfläche.

Fällt die Druckrichtung mit der Normale einer Rhombendodekaëdersläche zusammen, so beobachtet man an der der Druckrichtung parallelen Würfelsläche, daß die Schwingungsrichtung der langsameren Welle der Druckrichtung parallel ist, an der auf der vorigen senkrecht stehenden Rhombendodekaëdersläche beobachtet man dagegen das umgekehrte Verhalten, die Druckrichtung entspricht hier der Schwingungsrichtung der raschen Welle; die Druckrichtung kann also nur der optischen Normale eines optischen zweiaxigen Krystalles entsprechen. Die Hauptschwingungsrichtung c fällt mit der zur Druckrichtung senkrechten Würfelkante zusammen.

Aus der augenscheinlichen Differenz der bei Betrachtung in der Richtung der Normalen von (004) und (440) beobachteten Doppelbrechung  $\alpha-\beta>\gamma-\beta$  wird auf den negativen Charakter des Krystalles geschlossen.

Fällt die Richtung der Pressung mit keiner Symmetrieaxe des Krystalles zusammen, so beobachtet man eine in bezug auf die Druckrichtung schiefe Auslöschung.

Das oben angeführte Schema entspricht dem Typus III von F. Pockels und somit bildet Salmiak neben dem Flußspat ein Beispiel dieser Klasse. Es ist nicht uninteressant, daß drei äußerlich so ähnliche Körper: Steinsalz, Sylvin und Salmiak nach ihrem piezooptischen Verhalten drei verschiedenen Typen angehören; isomorphe Alaune gehören demselben Typus an.

Die Doppelbrechung wird im Falle des Salmiaks schon durch einen äußerst geringen Druck hervorgerufen. An kleinen rechtwinkeligen Parallelepipeden von 2—3 mm Kantenlänge konnte die Doppelbrechung von 0,0002 bis 0,0004 gesteigert werden, bei stärkerer Pressung bildeten sich Sprünge und es zeigte sich eine momentane Verminderung der Doppelbrechung. Die Untersuchung wird durch die Plastizität des Materials sehr erschwert.

(Nach Aufhören des Druckes in der Richtung der Würfelkante bemerkt man eine schwache bleibende Doppelbrechung: neben Streifen, in welchen in die frühere Druckrichtung die Schwingungsrichtung a fällt, sind oft auch anisotrope Streifen vorhanden, in welchen diese Richtung der Schwingungsrichtung centspricht. Vgl. auch P. Gaubert, Ref. diese Zeitschr. 39, 490).

Die Ursache der durch Beimengung fremder Substanzen bewirkten Doppelbrechung kubischer Substanzen dürfte dort, wo sich die beobachteten Erscheinungen durch Druck oder Zug nachahmen lassen, in geringen Störungen der Krystallstruktur liegen, welche noch zu gering sind, um die Wachstumsrichtungen merklich zu beeinflussen. 34. W. Jakób und St. Tołłoczko (in Lemberg): Chemische Analyse des Thorianits von Ceylon (Bull. d. Akad. d. Wissensch. in Krakau 1911, 558-563).

Die Verff. haben möglichst reine hexaëdrische Thorianitkrystalle von Ceylon einer sehr gründlichen chemischen Analyse unterzogen und haben 19 Bestandteile quantitativ bestimmt. Die angewandten Bestimmungsmethoden und die beobachteten Vorsichtsmaßregeln sind eingehend besprochen.

Es ergab sich im Mittel:  $Si\ O_2\ 0,250\ \%$ , ein nach Bestimmung der Kieselsäure 1) und Schmelzen mit  $KHSO_4$  unlöslich bleibender Rückstand, welcher hauptsächlich aus  $ZrSiO_4$  besteht 0,450 %,  $SnO_2$  (?) Spuren,  $As_2O_3$  (?) Spuren,  $Sb_2O_3$  (?) Spuren,  $HgO\ -$ ,  $PbO\ 2,867\ \%$ ,  $Bi_2O_3\ 0,003\ \%$ ,  $CuO\ 0,008\ \%$ ,  $CdO\ (?)\ -$ ,  $Ce_2O_3\ 0,407\ \%$ ,  $(La,Di)_2O_3\ 0,478\ \%$ ,  $Y_2O_3\ 0,030\ \%$ ,  $Al_2O_3\ 0,260\ \%$ ,  $Fe_2O_3\ 3,480\ \%$ ,  $TiO_2\ 4,295\ \%$ ,  $ZrO_2\ 0,920\ \%$ ,  $CaO\ 0,470\ \%$ ,  $Rh\ 0,008\ \%$ ,  $ThO_2\ 65,370\ \%$ ,  $U_3O_8\ 23,470\ \%$ ,  $P_2O_5\ -$ ,  $H_2O\ 0,605\ \%$ ,  $CO_2\ 0,275\ \%$ ,  $He\ 0,225\ \%$ ; Summe = 99,67\ %. Zur Analyse wurden 25,000\ g Material benutzt.

Bemerkenswert ist der erst von den Verff. nachgewiesene Yttriumgehalt des Minerals. Ein der Platinreihe angehörendes Element ist nach seinen Reaktionen wahrscheinlich Rhodium, doch war die benutzte Materialmenge zu gering um eine sichere Entscheidung zu gestalten.

Im Vergleich mit den meisten früheren Thorianitanalysen zeigt der von den Verff. analysierte einen größeren Urangehalt, dafür aber einen geringeren Thoriumgehalt. Dieses Resultat stimmt mit der Ansicht von Dunstan überein, nach welcher im Thorianit eine isomorphe Mischung der Thorium- und der Uranoxyde vorliegen würde.

Ref.: St. Kreutz.

35. St. J. Thugutt (in Warschau): Über den Metanatrolith (Sitzungsberichte der Warschauer Gesellschaft der Wissenschaften 1910, Lief. 9, 409—414).

In der Nähe von Karlsbad, bei der Sauerbrunnstraße, ist eine Kontaktstelle eines Basaltes und eines stark zersetzten Phonolits entblößt. In den Hohlräumen und Spalten finden sich Zeolithe, vorherrschend Natrolith und der ältere Philipsit. Die bis 2 cm langen Natrolithnadeln sind mit Comptonit verkittet, hier und da finden sich noch spärliche Calcitrhomboëder. Aus der Analyse eines Gemenges von Comptonit und Natrolith ergibt sich für den Natrolith das Verhältnis  $H_2O:SiO_2:Al_2O_3:Na_2O=2$ ,18:2,98:1,00:4,03. Die Anwesenheit des Comptonits läßt sich mikrochemisch leicht nachweisen.

Der Verf. untersucht ferner das mikrochemische Verhalten der Natrolithe aus verschiedenen Vorkommen. Der entwässerte Natrolith färbt sich mit Methylenblau oder mit  $AgNO_3$  und  $K_2CrO_4$ . Die Natrolithe von Leitmeritz, von der Seiseralp, von Predazzo und von Hohentwiel und Brevig verlieren die Fähigkeit mit  $AgNO_3$  zu reagieren, wenn sie der Hitze eines Teclubrenners ausgesetzt sind, nach 30'', dagegen der Natrolith von Schömnitz (bei Karlsbad) schon nach 7'', er ist also auf die Wirkung der hohen Temperatur viel empfindlicher. Der Verf. betrachtet folglich dieses Mineral als eine metamere Modifikation des Natroliths, welche er als Metanatrolith bezeichnet.

<sup>4)</sup> Bestimmt in dem in HNO3 unlöslichen Teile des Pulvers.

Nach den früheren Untersuchungen des Verf.s ist in der Sodalithgruppe eine Metamerie vorhanden. Der Hauyn aus Niedermending ergibt nach Behandlung mit wässeriger Lösung mit  $CaCl_2$  das Produkt:  $8 CaAl_2Si_2O_8$ .  $2 CaCl_2$ .  $13H_2O_3$ , der Hauyn aus Rieden dagegen:  $8 CaAl_2Si_2O_8$ .  $14H_2O_3$ .

Aus metameren Hauynen könnten metamere Natrolithe entstehen, anderseits könnte der Natrolith vom Nephelin, der Metanatrolith vom Hauyn abstammen. Bemerkenswert erscheint, daß die Unterschiede im mikrochemischen Verhalten der Natrolithe in den physikalischen Eigenschaften keinen merklichen Ausdruck finden.

Ref.: St. Kreutz.

36. St. J. Thugutt (in Warschau): Über eine neue mikrochemische Reaktion des Calcits (Sitzber. der Warschauer Gesellschaft d. Wissenschaften 1911, 38—41).

Ein Gemenge verschiedener Zeolithe und des Calcits wird in Pulverform (Korngröße: etwa 0,4 mm Durchmesser) am Platinblech über einen Teclubrenner durch 45 Sekunden erwärmt. Hierauf wird das Pulver mit  $\frac{1}{10}$  n. wässeriger Kobaltnitratlösung behandelt. Der Calcit bedeckt sich mit einer dünnen Haut eines blauen basischen Kobaltsalzes, die Zeolithe reagieren nicht. Nach Entfernung des Überschusses des Kobaltnitrats wird das Pulver mit  $\frac{1}{10}$  n.  $AgNO_8$ -Lösung behandelt: in den Zeolithen werden die Basen schon nach 2 Minuten durch Ag ersetzt (hierauf Reaktion mit  $K_2CrO_4!$ ), das basische Kobaltsalz wird dagegen schwarz [Bildung von  $Co(OH)_3$ ]; nach kurzer Zeit wird das Silber reduziert und bedeckt den Kalkspat, welcher nun im durchgehenden Lichte schwarz, im reflektierten grau erscheint.

Auf diese Weise kann der mit Zeolithen vermengte Calcit ersichtlich gemacht werden.

Ref.: St. Kreutz.

# 37. Derselbe: Über Ittnerit und Skolopsit im Lichte mikrochemischer Forschungen (Ebenda, 79-87).

Der Ittnerit wurde in den Phonolithadern in Oberbergen (Kaiserstuhl) im Jahre 1819 entdeckt und von C. J. Gmelin nach seinem Entdecker benannt. Es sind bläulichgraue Aggregate, welche eine Spaltbarkeit nach dem Rhombendodekaëder zeigen. O. Kobell hat eine dem Ittnerit verwandte Varietät, den Scolopsit, aufgestellt. An dem letzteren ist keine Spaltbarkeit ersichtlich. Rosenbusch hat einen genetischen Zusammenhang dieser Mineralien mit Nosean und Hauyn angenommen, und nach L. van Werveke liegt hier bloß ein Gemenge von Hauyn und Nosean mit Gismondin, neben geringen Kalkspatmengen vor. Dieser Ansicht ist Lemberg entgegengetreten, welcher den Ittnerit für ein einheitliches Mineral hielt.

Die Färbungsversuche des Verf.s (mit Methylenblau oder  $10\%~AgNO_3$ -Lösung und  $20\%~K_2CrO_4$ -Lösung) beweisen, daß hier tatsächlich Gismondin vorliegt, und daß man es hier mit einem Gemenge von Hauyn, Gismondin, Calcit und Magnetkies bzw. Alkalisulphoferrit zu tun hat. Ittnerit und Scolopsit sind aus dem Mineralverzeichnis zu streichen. Der Umstand, daß Gismondin aus dem Hauyn entsteht, wirft Licht auf die Konstitution des Gismondins und es wären hier, analog wie im Hauyn und Nosean die Radikale:  $CaAl_2Si_3O_{10}$  und  $CaAl_2O_4$  anzunehmen.

38. St. J. Thugutt (in Warschau): Über ein neues Vorkommen des metameren Natroliths (Sitzungsber. d. Warschauer Gesellschaft d. Wissenschaften 1911, 77-79).

Die aus dem Nephelin entstandenen Natrolithe (die sogenannten Spreusteine von Arven oder von Brevig) haben sich als gewöhnliche Natrolithe erwiesen; der Hydronephelinit von Litchfield, welcher aus dem Sodalith entsteht, entspricht dem Metanatrolith. Der Metanatrolith wurde vom Verf. schon aus vier Fundorten erkannt.

Ref.: St. Kreutz.

## 39. Derselbe: Über den Zeagonit im Lichte der mikrochemischen Forschungen (Ebenda, 1911).

P. Groth hat die Vermutung ausgesprochen, daß der Zeagonit einfach ein basischer, etwas verwitterter Phillipsit sei, dieselbe Ansicht hat neulich über den Zeagonit von Löbau F. Zambonini ausgedrückt. Der Verf. untersuchte nun den Zeagonit vom Vesuv und von Löbau mikrochemisch und gelangt zu folgenden Resultaten.

Der untersuchte Zeagonit vom Vesuv enthielt 15,87 %  $H_2O$ , also nur etwas weniger, als der gewöhnliche Phillipsit. Mit Methylenjodidlösung (1:1000  $H_2O$ ) behandelt, erscheint er im durchgehenden Licht lila-, im reflektierten blaugefärbt. Mit 10 %  $AgNO_3$ -Lösung und  $K_2CrO_4$  nahm er bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache, bei 100° eine deutliche Orangefärbung an. Im allgemeinen zeigt sich eine große Ähnlichkeit des Verhaltens der untersuchten Substanz mit dem Verhalten des Phillipsits, aber es lassen sich auch geringe Unterschiede wahrnehmen und der Verf. schlägt deshalb vor, den Namen Zeagonit in der Mineralogie zu behalten, darunter aber mit Groth ein natürliches Deshydratationsprodukt des kieselsäurearmen Phillipsits zu verstehen.

Der Zeagonit von Löbau erwies sich als ein Gemenge von Phillipsit und von etwa 15-25 % Levyn. Der Zeagonit existiert also als eine homogene Verbindung nicht.

Der Verf. bespricht die Bedeutung dieses Ergebnisses für die Ansichten über die Konstitution des Nephelins.

Ref.: St. Kreutz.

# 40. Derselbe: Ein Beitrag zur Mikrochemie der Dolomite der Kielce-Sandomierz-Höhe (Kosmos, Lemberg 1911, 409—417).

J. Lemberg hat eine Reihe farbiger chemischer Reaktionen angegeben, welche nur für den Calcit, aber nicht für den Dolomit gültig sind, so mit  $FeCl_3$  und Ammoniumsulphid, mit  $AlCl_3$  und Hämatoxylin, mit  $AgNO_3$  und  $K_2CrO_4$  und mit Eisencyankalium. Nach diesen Methoden haben E. W. Skeats und E. Philippi eine Reihe von Dolomiten untersucht und nachgewiesen, däß der oft angetroffene Überschuß von  $CaCO_3$  durch Beimengung des Calcits zu erklären sei.

Der Verf. untersuchte nun mikrochemisch die Dolomite vom Gouvern. Kielce in Polen; es standen ihm hierzu neun, von W. Koziorowski analysierten Dolomitproben von verschiedenen Fundorten zur Verfügung. Das Verhältnis von  $CaCO_3$ :  $MgCO_3$  ist 1:1; der manchmal angetroffene CaO-Überschuß ist durch Beimengung des Calcits bewirkt, und bei Anwendung der 0,1 n. Silbernitratlösung oder Eisenoxydalaunlösung stimmt die geschätzte Menge der gefärbten Körnchen mit den aus der Analyse sich ergebenden Überschußzahlen gut überein.

Der triadische Dolomit von Suchedniów enthielt dagegen Aragonit. Der Dolomit von Zagnansk enthält Chalkosinkörner, welche auf die  $AgNO_3$ -Lösung reduzierend wirken. Der Dolomit und Magnesit reagieren mit  $AgNO_3$ - oder Eisenammoniumsulfatlösung nicht, wenn man gut krystallisierte und eisenhaltige Proben untersucht; die eisenarmen polnischen Dolomite zeigen bei 100° eine deutliche Reaktion. Diese Resultate wurden durch Versuche am folgenden Material erhalten:

material ernaiten:									
		$CO_2$	$Al_2O_3$	FeO	MnO	CaO	MgO	R 1)	Summe
Mittedevonische Dolomite von Gouy,		44,85	0,04	1,35	0,22	28,54	19,30	6,52	100,82
		47,42	0,14	0,80	0,23	34,52	20,04	0,38	100,50
		46,92	0,13	0,68	0,24	30,48	20,59	4,63	100,39
		42,11	0,49	1,50	0,29	26,55	18,33	10,69	99,96
Kielce	1	46,89	0,05	0,79	0,22	30,72	20,14	1,62	100,43
		45,87	0,07	0,79	0,47	30,00	19,75	3,64	100,29
		46,80	0,13	0,54	0,26	31,48	19,62	1,80	100,63
	( 8.	47,09	0,14	1,21	0,36	30,29	20,34	4,47	100,87
Triadischer Dolomit									
von Suchedniow .	9.	40,32	1,26	2,17	1,04	26,88	15,68	13,13	100,48
Magnesit bei Ekate-									
rinenburg, Ural .	10.	49,72			_	0,18	40,99	1,56	100,61
Breunerit Pfitsch .	44.	49,63		12,42		_	38,15	0,27	100,47
Sideroplesit von									
Heizenberg (Zell									
am See, Salzburg)	12.	40,82		43,29	-	_	12,89	3,00	100
Braunspat, Traver-									
sella	43.	44,47	CHICAGO.	11,41		27,55	13,99	2,73	100,15
Farbloser Dolomit-						9			
krystall aus Szabra									
b. Ekaterinenburg	14.	47,07		2,57		29,89	20,38	_	99,91
Dolomitrhomboëder		1001		0.00					
Snarum, Norw	15.	46,84		3,86	_	30,53	48,45	0,34	99,99
Dolomitkrystalle,	. 100								
Greiner, Tyrol	17.	46,76	-	1,97	_	29,69	20,94	1,13	100,94
Dolomitkrystalle,		/ W / C		a 107 m	0.011				
Zabkowite, Mähren	18.	47,49		1,79	0,25	30,03	20,84	0,05	100,45

Die Analysen 1-9 wurden von K. Koziorowski, 10-18 vom Verf. ausgeführt.

Die Dolomite 1—8 zeigen eine schöne Thermoluminiscenz und leuchten von 153° angefangen mit einer schönen roten Farbe. Rötliche Luminiscenz zeigte auch der Dolomit vom Fassatal; der Calcit von der Seiseralpe sendet schon bei 118—132° ein weißliches Licht aus. Die anderen analysierten Proben zeigten keine Thermoluminiscenz.

Ref.: St. Kreutz.

41. J. M. Carballo (in Madrid): Über ein Vorkommen von Quecksilber zu Picos de Europa in der Provinz Santander (Bol. Real Soc. Esp. Hist. Nat. 11, 219, Mai 1911).

Gelegentlich einer geologischen Exkursion nach Picos de Europa, dem Fundort der berühmten schön honiggelben, durchsichtigen Blende, in welcher neben

<sup>4)</sup> In Säure unlöslicher Rückstand.

Pb, Cd, Fe, Mn, Al, Ca, Na auch die seltenen Elemente In und Ga gefunden worden sind, erwähnt Verf. einige Begleiter dieses Minerales auf der betreffenden Lagerstätte — und zwar Hydrozinkit in verschiedenen Formen, wie nierenförmig, erdig, zuckerkörnig, stalaktitisch und zum Teil von blutroter Farbe — Bleiglanz (schön irisierend), Cerussit, Pyrit, Limonit, und, was besonders interessant erscheint, Quecksilber, wenn auch in sehr kleinen Mengen und auf einer einzigen Stufe, welche vor wenigen Monaten vom Bergwerksbesitzer, Herrn Mazarrasa, gesammelt wurde. S. Calderon erwähnt in seinem neuen Werk Die Mineralien von Spanien (1, 72) Smithsonit von Picos de Europa, in welcher erdiger Zinnober fein eingesprengt sich findet, oder im versteckten Zustand eine rote Färbung hervorbringt, was das hier bekannt gemachte Vorkommen des (flüssigen) Quecksilbers erklärt. Außer den genannten Mineralien sollen einer älteren, von einem Bergingenieur herrührenden Mitteilung zufolge zu Picos de Europa auch Antimon-, Kobalt- und Nickelmineralien gefunden worden sein.

Ref.: V. Souza-Brandão.

42. N. Font y Sagué (in Barcelona): Der Dysodil von Castellar del Riu (Buttl. Inst. cat. d'Hist. Nat. 4940, 69).

Der Dysodil (Papierkohle) kommt in typischer Ausbildung bei Castellar del Riu vor und ist mit anderen Mineralien der Gegend dem Verf. zur Bestimmung überreicht worden. Er besitzt blätteriges Gefüge, aschgraue Farbe und tonartiges Anfühlen, brennt ziemlich leicht mit einer lebhaften und sehr feinen Flamme von unangenehmem Geruch. Unter dem Mikroskop ließ er weder die verbreiteten Diatomeenpanzer noch Kohlenpartikeln, pflanzliche Struktur und dergleichen erkennen, sondern zeigte sich allein als ein blätteriger Ton von sehr feinem und zusammengepreßtem Korn. Er ist zweifellos in Beziehung zu den kretacischen Braunkohlenformationen, welche die ganze Gegend von Bergadá durchziehen, und ist neu für Katalonien.

Ref.: V. Souza-Brandão.

43. S. Calderon († in Madrid): Über Absorption und Verlust des Wassers beim Gyps (Bol. Real Soc. Esp. Hist. Nat. 1911, 11, 256).

Nach der Schilderung der Vorgänge, welche sich beim Erhitzen des Gypses auf 80° und darüber abspielen, wendet sich Verf. den Veränderungen zu, welche bei gewöhnlicher Temperatur bzw. unter 80° eintreten. Das ist zunächst das Matt- und Trübewerden (Verlust der Pellucidität), was z. B. an einigen Orten Castilliens und Aragoniens, wo man wasserhelle Platten des blätterigen Gypses zu Fensterscheiben verwendet, zur Erneuerung der letzteren von Zeit zu Zeit zwingt, selbst wenn sie durch ihre Lage oder sonstige Umstände der Möglichkeit einer Verletzung (Kratzen usw.) sich entzogen finden. Auch in den Steinbrüchen sind die zuletzt entblößten Flächen durch Glanz und intensivere Färbung leicht zu erkennen, wenn man sie mit imbibierenden Farbstoffen tingiert. Unter wärmerer und trockener Atmosphäre, wie in gewissen Gegenden Andalusiens, überziehen sich die Gypskrystalle mit Ausblühungen, was bis zu einem gewissen Punkt ein Maß für die meteorologischen Verhältnisse des Ortes gibt. schließt Verf., daß der Gyps zwei Entwässerungsstufen hat: eine langsame, wenn er an einem warmen und trockenen Orte liegt bzw. his 80° erhitzt wird, und eine andere, rasche, bei Erhitzung über 80°. Zum Schluß crinnert Verf. daran, daß man diese Beobachtungen vielleicht auf andere Mineralien ausdehnen könnte, welche schwer zu erklärende sekundäre Strukturen bieten, die man gewöhnlich einer unbestimmten Wirkung der Zeit zuschreibt.

Ref.: V. Souza-Brandão.

44. A. Rosati (in Rom): Beitrag zum krystallographischen Studium des vesuvischen Idokras (Memorie R. Accad. Lincei Rom 1941 (5a) 8, 558 bis 573).

Verf. hat 75 Idokraskrystalle vom Monte Somma gemessen, welche zur mineralogischen Sammlung der Universität Rom gehören. Die Krystalle sind ziemlich klein: die Breite schwankt zwischen 3—7 mm und die Länge zwischen 4 und 12 mm. Nur ein Krystall war 15 mm lang und 12 mm breit.

	0			
	Gem	essen:	Bere	chnet:
(400): (940) =	= 24°	2'	23°	571
(530): (240)	4	4.4		24
(530): (410)	4.4	4	4 4	2
(001):(119)	4	55	4	$49\frac{1}{2}$
(844):(240)	44	50	4.4	$45\frac{1}{2}$
(841): (211)	27	56	28	4
(833): (100)	38	37	38	231
(10.8.5): (211)	10	7	10	151
(10.8.5): (221)	6	21/2	5	$50\frac{1}{2}$
(751): (334)	4.4	55	4 &	35
(754): (240)	4.4	54	45	$6\frac{1}{2}$
(542): (331)	8	1 4	8	$35\frac{7}{2}$
(542):(211)	43	56	13	$46\frac{1}{2}$
(19.5.2):(511)	9	56	9	54
(49.5.2): (340)	4.4	47	4.4	20

Die beobachteten 26 Formen vereinigen sich in 63 Kombinationen.

Ref.: F. Zambonini.

45. G. Lincío (in Varzo, Ossolathal): Über einen eisenhaltigen Dolomit aus dem Simplontunnel (Atti R. Accad. Scienze di Torino 1911, 46, 969—988).

Der vom Verf. untersuchte eisenhaltige Dolomit wurde auf einem Glimmerschiefer in der Hauptgalerie des Simplontunnels, etwa 4500 m von dem italienischen Abhang gefunden. Der Dolomit war von Glimmer, Chlorit, Pyrit, Quarz,

z02 Auszüge.

Siderit, Sagenit und Calcit begleitet. Er bildet Aggregate von Krystallen mit krummen Flächen, welche ein sehr eigentümliches Aussehen zeigen. Verf. beschreibt ausführlich einige der merkwürdigsten Aggregate. An Spaltungsrhomboëdern maß Verf.  $\varrho$ — 43° 37′ (rr' also 73° 22′), spez. Gewicht 3,003 bei 14—15° C. Eine Analyse ergab CaO 29,61 MgO 12,94 FeO 12,99  $CO_2$  44,72 Sa. = 100,26. Die Formel 3  $CaCO_3$ .2  $MgCO_3$ .  $FeCO_3$  stimmt ziemlich gut mit den Ergebnissen der Analyse überein.

Die durch Einwirkung siedender konzentrierter Salzsäure erzeugten Ätzfiguren sind teils asymmetrisch, teils monosymmetrisch: die Symmetrierichtung fällt mit der Mittellinie des stumpfen ebenen Winkels der Spaltungsflächen. Der untersuchte Dolomit enthält Einschlüsse von Wasser, flüssiger und gasförmiger Kohlensäure, welche jenen von G. Spezia beschriebenen (diese Zeitschr. 42, 62) ähnlich sind. Verf. vergleicht seine Resultate mit jenen an anderen eisenhaltigen Dolomiten erhaltenen, und diskutiert eingehend die Angaben zahlreicher Forscher über Ankerit und Braunspat. Die Ansichten des Verf.s stimmen mit jenen M. Bauer's (Mineral. S. 592) überein.

46. G. Lincio (in Varzo, Ossolathal): Über ein neues Zwillingsgesetz des Caleit (Atti R. Accad. Scienze Turin 1911, 46, 212-228).

Auf die freie Wand einer Lithoklase eines Gneißblockes, welcher in der Nähe der Vegliaalp (diese Zeitschr. 42, 65), an der Lokalität Moticcia gefunden wurde, hat Verf. einige Calcitkrystalle gesammelt, welche ein sehr eigentümliches Aussehen besitzen, weil sie aus zwei Individuen bestehen, welche den zwei Flügeln eines Schmetterlings sehr ähnlich sind. Verf. hat einen Krystall isoliert und untersucht, und er ist zum Schluß gekommen, daß es sich um einen Zwilling handelt. Die Gruppe zeigt die Formen  $\delta \cdot (G_2) = 44\,\overline{2}\,2 \ (e\,\{0\,1\,\overline{1}\,2\}\,$  der gewöhnlichen Aufstellung) und  $c = \{0\,0\,0\,1\}$ ; fast alle sind aber nicht meßbar. Daher spaltete Verf. einige Flächen des Rhomboëders  $p\cdot (G_2) = \{4\,1\,\overline{2}\,1\} \ (z\,\{4\,0\,\overline{1}\,1\}\,$  der gewöhnlichen Aufstellung). Verf. fand, daß die Flächen  $p_1$  beider Individuen parallel sind, und daß die Kanten  $(\delta_1^*:\delta_2^*),\ (\delta_2^*:\delta_2^*);\ (\delta_2^*:\delta_3^*)$  ebenfalls untereinander parallel sind. Verf. hat folgende Winkel gemessen:

		ge g	Q	
	$p_1$ $p_2$	0° 59°	58'	$\begin{cases} 0^{\circ} \\ 105^{\circ} 08' \\ 74 52 \end{cases}$
rechtes Individuum	$p_1$	341	57	0
	$\delta_3$	341	57	37 48
	$p_3$	341	57	75 48
	$p_1$	330	53	0 40
linkes Individuum	$\delta_1$	262	19	37 35
	$p_2$	263,	8	75 15
	pi	185	12	\{104 33 75 27

Aus diesen Werten berechnet Verf. folgende Positionswinkel für die Kontaktsläche der Gruppe  $\varphi=13^{\circ}\,55'$   $\varrho=46^{\circ}\,32'$ . Diese Fläche ist keine krystallonomische Fläche: sie nähert sich der Lage der unbekannten Formen  $(G_2)$   $\{\bar{3},\bar{1}\,42\}$   $\{\bar{5}\,\bar{2}\,76\,$  gew. Aufst.), für welche  $\varphi=13^{\circ}\,54'$ ,  $\varrho=45^{\circ}\,45'$  ist. Verf. drückt das neue Zwillingsgesetz folgendermaßen aus: Die zwei Individuen des Zwillings

Auszüge. 203

liegen symmetrisch zur Zwillingsebene, welche keine krystallonomische Fläche, sondern senkrecht zu einer möglichen Fläche  $(p_1)$  und parallel zur möglichen Kante  $(\delta_3^\circ, \delta_2^\circ, \delta_2^\circ, \delta_1^\circ)$  ist. Diese c-Axen beider Individuen bilden einen Winkel von  $86^\circ$  47'.

Verf. teilt auch einen Brief V. Goldschmidts mit, welcher den Zwilling untersucht und die Resultate des Verf.s bestätigt. Goldschmidt faßt den Zwilling wie folgt auf: Verknüpfungsfläche  $p_1$ : Deckzone  $\delta$ .

Ref.: F. Zambonini.

47. E. Tacconi (in Sassari): Notizen über die sardinische Mineralogie (Rendiconti R. Instituto Lombardo di sc. e latt. 1911, (2), 44, 986-995).

Verf. teilt einige Notizen über Mineralien von den Gruben Nebida und Mon-

teponi mit.

Mineralien von Nebida. In einer Druse im Bleiglanz hat Verf. zusammen mit Anglesit und Cerussit Schwefelkrystalle gefunden, welche selbst 4 cm nach c erreichen. Einige unter ihnen zeigen einen doppelkeilförmigen Habitus, weil die vier Flächen (414),  $(\bar{1}\bar{1}4)$ ,  $(41\bar{4})$  ( $\bar{1}\bar{1}\bar{4}$ ) viel größer als die anderen vier Flächen der Bipyramide  $\{144\}$ , sind. Beobachtete Formen:  $\{040\}$ ,  $\{014\}$ ,  $\{144\}$ ,  $\{143\}$ ,  $\{004\}$ :  $\{010\}$  fehlt an den doppelkeilförmigen Krystallen. An den Anglesitkrystallen, welche den Schwefel begleiten, beobachtete Verf.  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{004\}$ ,  $\{140\}$ ,  $\{140\}$ ,  $\{102\}$ ,  $\{104\}$ ,  $\{014\}$ ,  $\{034\}$ ,  $\{1414\}$ ,  $\{122\}$ ,  $\{124\}$ ,  $\{221\}$ ,  $\{324\}$ :  $\{034\}$  ist für den Anglesit Sardiniens neu. Die Krystalle sind nach c verlängert: die vorherrschenden Formen sind  $\{034\}$ ,  $\{422\}$  und  $\{120\}$ . Smithsonitkrystalle hat Verf. im Limonit gefunden, welcher den warzenförmigen Smithsonit bedeckt: sie sind von Cerussitblättchen begleitet. Beobachtete Formen:  $\{11\bar{4}\}$  vorherrschend,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{114\}$ .

Mineralien von Monteponi. Auf Quarz und zusammen mit dichtem Bleiglanz, schlecht ausgebildeten Cerussitkrystallen und Bleiglanzwürfeln, welche in Cerussit umgewandelt sind, hat Verf. einen 4 cm langen Anglesitkrystall gefunden, welcher ein keilförmiges, charakteristisches Aussehen besitzt, sodaß er mit dem Klinoëdrit leicht verwechselt werden kann. Beobachtete Formen: {110}, {120}, {010}, {111}, {122}, {102}, {101}, {21.0.2}. Letztere ist neu.

Verf. maß:

gemessen: berechnet: (21.0.2): (100) == 38° 18' 38° 15 $\frac{1}{2}$ ' : (101) 28 4 27 56 : (111) 42 48 42 47 $\frac{3}{4}$ 

Die Prismen (110) und (120) zeigen nur die vorderen Flächen.

Auf die Fläche (004) eines nach der Basis tafelförmigen Phosgenitkrystalles, welcher die Formen  $\{100\}$ ,  $\{004\}$ ,  $\{240\}$ ,  $\{140\}$ ,  $\{141\}$ ,  $\{244\}$  zeigt, hat Verf. eine Gruppe von Cerussitkrystallen beobachtet, welche so gelegt sind, daß die Fläche  $(\overline{1}00)$  des Cerussitkrystallen berallel der Fläche (004) des Phosgenit ist: ferner ist die Kante [010] des ersteren parallel der Kante  $[\overline{1}20]$  des zweiten Minerales. An den Cerussitkrystallen bestimmte Verf. die Formen  $\{100\}$ ,  $\{104\}$ ,  $\{104\}$ ,  $\{122\}$ ,  $\{124\}$ . Verf. erwähnt auch einen sehr schönen Phosgenitkrystall, welcher nach b 5 cm erreicht, ein charakteristisches rhombisches Aussehen besitzt und die Formen  $\{100\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{201\}$ ,  $\{141\}$ ,  $\{211\}$  zeigt.

Die Bleiglanzkrystalle, welche den oben beschriebenen Anglesitkrystall mit klinoëdritähnlichem Aussehen begleiten, sind Würfel, manchmal mit Oktaëderflächen, und häufig sind sie verzwillingert. Sie sind vollkommen in Cerussit umgewandelt. Pseudomorphosen von Cerussit nach Bleiglanz sind für Sardinien neu: regelmäßige Verwachsungen von Cerussit auf Phosgenit waren bis jetzt nie beobachtet worden. Ref.: F. Zambonini.

48. C. Gastaldi (in Sassari): Über die chemische Zusammensetzung des Goldschmidtit (Rend. R. Accad. Scienze Fis. e Mat. di Napoli 1911, 22—24).

Bekanntlich verfügen wir über keine vollständige Analyse des Goldschmidtit, dessen krystallographische Identität mit dem Silvanit von Palache (diese Zeitschr. 34, 539) bewiesen wurde. Der Verf. hat daher auf Veranlassung des Ref. sehr sorgfältig zwei skelettförmige Krystalle untersucht, welche eine reine silberweise Farbe zeigten und vom Cripple Creek stammten. Die Analyse ergab:

		Atomverh.	
Te	65,97	0,518	2,55
An	24,25	$0,123 \\ 0,080 \\ 0,203$	
Ag	8,68	0,080	1
	98,90		

Das Mineral enthält auch eine kleine Menge Eisen, welche nicht bestimmt wurde.

Aus der Analyse folgt die Formel  $(An, Ag_2)$   $Te_5$ , welche von jener des Sylvanit (An, Ag)  $Te_2$  ganz verschieden ist. Es wäre wichtig, mit neuen Analysen die Resultate Gastaldi's zu kontrollieren, um die Beziehungen zwischen Goldschmidtit und Sylvanit endgültig festzustellen. Ref.: F. Zambonini.

49. S. di Franco (in Catania): Über die hornblendehaltigen Laven des Ätnas (Atti Accad. Gioenia in Catania 1911 [5a] 4, dritte Abhandlung S. 1—12).

Der Verf. hat gefunden, daß zahlreiche ätnaische Laven Hornblendeinschlüsse und -krystalle enthalten. Diese Laven sind folgende: 4. Lava aus dem Jahre 1631, in der Nähe von Mascali Nunziata; 2. Lava aus der Umgegend von Milo, mit sehr großen Hornblendeinschlüssen; 3. Lava aus dem Calannatal; 4. Gestein vom Berge Calanna; 5.—7. Laven aus Aci Catena, Cava secca (in der Nähe von Zafferana), Aci Castello. Von mineralogischem Interesse sind besonders die Hornblende von Milo und vom Berge Calanna.

Die Krystalle von Milo messen 2—4 cm nach c und zeigen die Formen  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $z\{021\}$ ,  $r\{\overline{1}11\}$ ,  $i\{\overline{1}31\}$ : z und i sind für den ätnaischen Amphibol neu. Häufig kommen Zwillinge nach  $\{100\}$  vor. Eine Analyse ergab:  $SiO_2$  40,10  $CiO_2$  2,05  $Al_2O_3$  14,71  $Fe_2O_3$  9,60 FeO 4,83 CaO 12,13 MgO 11,64  $K_2O$  0,78  $Na_2O$  4,07 Glühverl. 0,58 Sa. = 100,49. Spez. Gew. 2,97.

Die Krystalle vom Berge Calanna erreichen 3 cm Länge; beobachtete Formen b (010), c (001), m (110), z (021), r (111).  $c:c=16-18^\circ$  Pleochroismus kräftig c= olivengrün, b= braun, a= hell honiggelb. Absorption c>b>a.

Ref.: F. Zambonini.

50. E. Manasse (in Siena): Über die chemische Zusammensetzung einiger Mineralien der Chloritoidgruppe (Processi verbali Società Toscana di Scienze Naturali 1911, Sep.).

Verf. hat schon gezeigt, daß der Ottrelith aus den Apuanischen Alpen die Formel des Chloritoids  $H_2\,R\,R_2\,Si\,O_7$  besitzt, und daher hat er neue Analysen der Chloritoidmineralien ausgeführt, welche eine abweichende Zusammensetzung zeigen.

Verf. teilt folgende neue Analysen mit:

- I. Masonit von Natick (Rhode Island).
- II. Sismondin von Champ de Praz (Aostatal).
- III. Ottrelith von Ottréz.
- IV. Ottrelith vom Berge Fenouillet bei Hyères (Var).
- V. Venasquite von Venasque.

	I.	H.	III.	IV.	V.
$H_2O$	6,64	7,50	5,48	6,74	5,80
$SiO_2$	24,56	25,36	42,93	30,02	37,87
$Al_2O_3$	34,57	42,58	29,60	34,70	31,12
$Fe_2O_3$	5,93	0,72	0,86	4,76	3,25
FeO	27,20	18,02	15,43	20,54	20,48
MnO	1,14	0,53	3,75	1,42	0,62
CaO		0,18		4,17	Sp.
MgO	0,36	5,96	2,12	1,71	1,44
	100,40	100,85	100,17	101,03	100,58
spez. Gew.	3,54	3,45	3,25	3,60	3,40
		0.1 00 00 0			

Aus den Analysen folgen die Molekularverhältnisse:

Die drei ersten Analysen stimmen also befriedigend mit der Formel des Chloritoids überein. Was die anderen Analysen betrifft, so zeigen alle einen bedeutenden Überschuß an  $SiO_2$ . Die analysierten Mineralien enthielten Quarz, wie der Verf. mikroskopisch nachgewiesen hat, und der Verf. glaubt daher annehmen zu können, daß der  $SiO_2$ -Überschuß vollständig aus den Quarzeinschlüssen  $\Pi$   $\Pi$ 

herrührt, sodaß die Formel  $H_2RR_2SiO_7$  auch für die Mineralien III—V gültig sein soll. Ref.: F. Zambonini.

51. E. Manasse (in Siena): Identität des sogenannten Ihleit von Elba mit dem Copiapit (Processi verbali Soc. Toscana di Scienze Naturali 1911, Sep.).

Bei Vigneria, Capo d'Arco und Capo Calamita kommt auf den eisenkieshaltigen, zersetzten Materialien ein schwefelgelbes, krystallinisches Mineral, welches von Görgey als Ihleit betrachtet wurde, während Verf. nun zeigt, daß es sich um Copiapit handelt.

Unter dem Mikroskop hat Verf. rhombische Tafeln  $\{004\}$ ,  $\{410\}$ , bisweilen auch mit  $\{010\}$  beobachtet:  $[\overline{1}10]$ :  $[410] = 402^{\circ}$  ca. Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{004\}$  und  $\{410\}$ . Ebene der optischen Axen  $\{010\}$ : aus  $\{004\}$  tritt die (stumpfe?) Mittellinie a. Deutlicher Pleochroismus: a = c = grünlichgelb; b = b = sehr hellgelb, nahezu farblos; c = a = schwefelgelb. Die Absorption ist c > a > b. Durch die Einbettungsmethode hat Verf. die Brechungsexponenten bestimmt und folgende Resultate erhalten:

ultate	erhalten:	`Vigneria:	Capo d'Arco:
	CC	4,507	4,509
	β	4,534	1,532
	γ	1,575	4,577
	γα	0,068	0,067

Daraus folgt 2  $V_{(Na)}$  = 74° 43′ (Vigneria) und 72° 55′ (Capo d'Arco). Die Doppelbrechung ist positiv. Am Copiapit von Copiapò hat Verf.  $\alpha$  = 1,506,  $\beta$  = 1,529,  $\gamma$  = 1,573 erhalten.

Die chemische Zusammensetzung des elbaner Copiapit ist aus folgenden Analysen zu sehen. Verf. hat auch zwei chilenische Vorkommen untersucht, nämlich Copiapò und Tierra Amarilla.

		Vigneria	•	Ca	po d'Arc	: o: '		Copiapò	:	Tierra
	I.	II.	Mittel	I.	H.	Mittel	I.	H,	Mittel .	Amarilla
Unl.	0,46	0,76	0,61	0,89	0,54	0,71	0,29	0,34	0,30	2,55
$SO_3$	38,99	38,76	38,87	38,68	38,05	38,37	40,09	39,54	39,81	38,87
$Fe_2O_3$	21,44	22,37	21,91	25,85	26,36	26,10	29,53	29,78	29,66	30,54
$Al_2O_3$	4,27	4,03	4,45	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
FeO	0,98	0,90	0,94	3,95	4,16	4,06	0,34	0,32	0,33	0,48
MgO	Sp.	Sp.	Sp.					_		_
$H_2O$	33,48	[33,18]	33,33	30,48	[30,89]	30,68	29,71	30,20	29,95	28,54
	99,62	100,00	99,81	99,85	100,00	99,92	99,96	100,15	100,05	100,95

Der Verf. nimmt an, daß der Eisenoxydulgehalt von Melanterit, der Al-Gehalt von Keramohalit  $Al_2(SO_4)_3$ . 16  $H_2O$  herrührt. Unter dieser Voraussetzung zeigt er, daß die Formel  $Fe_4S_5O_{21}$ . 16  $H_2O$  aus allen Analysen mit meist genügender Genauigkeit folgt. Das gesamte Wasser ist als Krystallwasser zu betrachten, wie es Verf. aus der Wasserabgabe schließt.

	Gewichtsverlust		
	Copiapò:	Vigneria:	Capo d'Arco:
Über $H_2SO_4$	9,98%	13,27%	12,56%
bei 110—115°	14,08	19,31	12,54
165-170	23,64	28,34	26,31
215-220	26,64	34,04	28,56
260-270	27,96	32,98	29,70
315	29,24	33,60	30,14
350 ca.	29,34	33,60	30,05
425 ca.	29,44	33,60	30,08

Der Copiapit von Vigneria ist von Keramohalit, Pyrit und sehr kleinen Mengen von Markasit, Melanterit, Fibroferrit und Pickeringit begleitet. Bei Capo d'Arco kommt der Copiapit zusammen mit Melanterit, Markasit und Fibroferrit vor: die Stufe vom Capo Calamita zeigt eine innige Mischung von Copiapit und Keramohalit.

Bef.: F. Zambonini.

52. E. Manasse (in Siena): Über einige toskanische Mineralien (Memorie Società Toscana di Scienze Naturali 1911, 27).

Millerit von der Grube Cetine di Cotorniano. Kleine Büscheln von messinggelben Nadeln, welche zusammen mit Markasit in einem Ader von spatigem Calcit vorkommt, welcher einen schiefrigen, schwarzgrauen Ton durchdringt.

Turgit von Rosseto (Elba). Göthitähnliche Krusten auf Limonit von stahlgrauer Farbe, mit blätterig-faseriger (I.), radialfaseriger und stalaktitenartiger (II.) Struktur wurden vom Verf. als Turgit erkannt. Die Zusammensetzung der drei Varietäten ist folgende:

	I.	H.	III.
Sive	2,65	2,11	1,18
$Fe_2\bar{O}_3$	92,60	92,04	93,54
$H_2O$	5,56	5,58	4,95
	100,81	99,73	99,67
	Snaz	Gaw 1 21	

Härte 5 ca: die Farbe des Pulvers ist blutrot. Die dünnen Blättchen sind durchsichtig, aber sie zeigen keine deutliche Einwirkung auf das polarisierte Licht.

Göthit vom Capo d'Arco (Elba). Schwarzgraue oder etwas rötliche Krusten auf Limonit. H=5-5.5; spez. Gew. 4.17. Die Analyse ergab:  $SiO_2$  3.21  $Fe_2O_3$  87.10  $H_2O$  10.11 Sa. 100.42.

Zinkhaltiger Rhodokrosit von Rosseto (Elba). Auf dem oben beschriebenen stalaktitartigen Turgit sitzen sehr unvollkommene Kryställchen mit krummen und stark gestreiften und korrodierten Flächen, sowie kleine, kugelförmige Massen von rosenrotem Rhodokrosit. H = 5 ca; spez. Gew. 3,86. Die Analyse ergab:  $CO_2$  36,60 FeO 0,66 MnO 30,47 ZnO 34,03 CaO 2,40 MgO 0,05 Sa. 400,65. Es handelt sich um einen sehr stark zinkhaltigen Rhodokrosit, welcher 50%  $MnCO_3$ , 45%  $ZnCO_3$ , 4%  $CaCO_3$ , 4%  $FeCO_3$  enthält.

Jarosit vom Capo d'Arco und vom Capo Calamita (Elba). Auf dem Limonit vom Capo d'Arco kommt der Jarosit in Krusten und Knoten vor, welche zimmtähnliche Farbe und nahezu diamantartigen Glanz besitzen. Unter dem Mikroskop erscheinen die Kryställchen durchsichtig und goldgelb mit den Formen  $\{0001\}$ ,  $\{10\overline{1}1\}$  und vielleicht auch  $\{02\overline{2}1\}$ . Das Brechungsvermögen und die negative Doppelbrechung ist stark. Die quantitative Zusammensetzung ist folgende:  $SiO_2$  2,16  $SO_3$  28,71  $Fe_2O_3$  48,68  $K_2O$  7,82  $Na_2O$  1,77  $H_2O$  (Diff.) 10,86 Sa. 100,00. Verf. hat den von Görgey entdeckten Natrojarosit vom Capo Calamita analysiert und folgende Resultate erhalten:  $SiO_2$  1,20  $SO_3$  31,64  $K_2O$  0,98  $Na_2O$  5,55  $H_2O$  (Diff.) 10,38 Sa. 100,00. Auf Elba finden sich also Kalium- und Natriumjarosit.

Alunogen von Vigneria (Elba). Zusammen mit Melanterit und sogenanntem Ihleit kommt ein weißes, häufig aber etwas grünliches oder gelbliches Mineral vor, welches die krystallographischen und optischen Eigenschaften des Keramohalit zeigt. Unter dem Mikroskop beobachtete Verf. die Formen  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{\overline{101}\}$  und vielleicht auch  $\{001\}$ . Eine Analyse des nicht vollkommen reinen Materials ergab: Unl. 0.24  $SO_3$  37.80  $Al_2O_3$  14.30  $Fe_2O_3$  0.42 FeO 2.16 MgO Sp.  $K_2O$  0.45  $Na_2O$  0.21  $H_2O$  14.31 Sa 1.42 1.43 1.43 1.43 1.44 1

		Gewichtsverlust:	Mol. $H_2O$ :	Berechnet:
Über	$H_2SO_4$	4,59%	4 1/2	4,29%
bei	115°	32,89	4 4 1/2	32,85
>	155	35,97	421/2	35,71
>	195	37,36	4.3	37,14
*	250	39,38	4.4	40,00
>	295	41,62	441/2	41,42
>>	350	44,62	441/2	41,42
>	425 ca.	43,23	15	42,85

Der Alunogen entstand aus der Einwirkung der von der Oxydation des Eisenkieses herrührender Schwefelsäure auf die Tonschiefer. 208

Fibroferrit vom Capo Calamita, Capo d'Arco und Vigneria (Elba). Der Fibroferrit vom Capo Calamita bildet grünlichgelbe Fasern mit lebhaftem Seidenglanz, mit schwachem Pleochroismus und paralleler Auslöschung nach der Verlängerungsrichtung. Die Doppelbrechung ist sehr stark:  $n_g = 1,568$   $n'_p = 1,530$ . Härte = 2 ca = spez. Gew. 2,08 - 2,09. Chemische Zusammensetzung:  $SO_3$  32,03  $Fe_2O_3$  30,58 FeO 1,50  $H_2O$  36,40 Sa. 100,51. Der Verf. studiert eingehend die Wasserabgabe des Minerals und erhält ähnliche Resultate wie am Fibroferrit der Grube Cetine (diese Zeitschr. 49, 202), was die Ansicht des Verf.s bestätigt, daß der Fibroferrit nur Krystallwasser enthält. Während der Entwässerung erleidet das Mineral starke Veränderungen in den optischen Eigenschaften.

Zusammen mit dem sogenannten Ihleit hat Verf. auch bei Vigneria und Capo d'Arco Fibroferritnadeln mit den gewöhnlichen Eigenschaften dieses Minerals gefunden.

Ref.: F. Zambonini.

# XIV. Hewettit, Metahewettit und Pascoit, drei Calciumhydrovanadate.

Von

W. F. Hillebrand, H. E. Merwin und Fred E. Wright in Washington.

(Übersetzt von K. Mieleitner in München.)

(Mit 2 Textfiguren.)

#### Einleitung.

Vor einigen Jahren beschrieb D. Foster Hewett in einer Abhandlung¹) über das bemerkenswerte Vanadinvorkommen von Minasragra in Peru kurz einige Oxydationsprodukte des Vanadinsulfides Patronit, die er als Vanadinsäuren zu betrachten geneigt war, obschon die Meinung des einen von uns (H.) auf Grund vorläufiger Analysen dahinging, daß zwei der Mineralien Calciumvanadate wären.

Mehrere Jahre später wurde der Hauptbestandteil eines roten Vanadinerzes aus dem Paradox Valley in Montrose County, Colorado, als ein Calciumvanadat identifiziert (von H.), welches anscheinend mit einem der Mineralien aus Peru übereinstimmte. Seitdem wurde dieses rote Erz auf einem weiten Areal, welches über die Grenzen von Utah reicht, aufgefunden. Während der letzten drei Jahre wurde Material der beiden Vorkommen neuerdings chemisch untersucht und mikroskopisch studiert. Es ergab sich, daß die Mineralien trotz täuschender Ähnlichkeit im Aussehen und allgemeinen Habitus und trotz der gleichen empirischen Zusammensetzung spezifisch verschieden zu sein scheinen, wahrscheinlich Isomere. Das peruanische Mineral, das zuerst bekannt und studiert wurde, benennen wir Hewettit nach D. Foster Hewett, jetzt an der U. S. Geological Survey, der so viel getan hat, das Vorkommen von Minasragra bekannt zu machen. Sein

44

<sup>4)</sup> Trans. Amer. Inst. Min. Engin. 1909, 40, 291.

Isomeres mag passend »Metahewettit« genannt sein. Wahrscheinlich kommt Hewettit auch im Paradox Valley vor (siehe unter Metahewettit, S. 245).

Die ausführlichen Ergebnisse unserer Untersuchung werden im folgenden gegeben; eine vorläufige Mitteilung ist erschienen im Journ. Washington Acad. of Sc. 1913, 3, 157.

#### Hewettit.

Hewettit war ziemlich reichlich vorhanden als Hewett Minasragra besuchte. Er kommt nur an der Obersläche vor, da er durch Oxydation aus dem Vanadinsulfid Patronit entsteht. Das Hauptstück, das wir untersuchten, war ein Klumpen ungefähr von der Größe eines kleinen Apfels.

In den klumpigen Aggregaten des reinen Minerals ist Hewettit tiefrot (mahagonirot) mit einem etwas seidenartigen Glanz 1). Unter dem Mikroskop messen die Nadeln gewöhnlich weniger als 0,04 mm in der Breite und 0,2 mm in der Länge. Die Auslöschung ist parallel. Die Brechungsindices konnten mittelst der Immersionsmethode nur annähernd bestimmt werden wegen der außerordentlichen Dünne der einzelnen Blättchen und wegen des Mangels an völligem Parallelismus der Blättchen in einer Gruppe. Auch waren β und γ so hoch, daß leichtes Erwärmen beim Einbetten des Minerals in die Normalbrechungsmedien nötig war, das den Austritt einer unbekannten Wassermenge verursachte. Für Li-Licht war  $\alpha = 1.77$ .  $\beta = 2.18$ ,  $\gamma$  ungefähr 2.35 bis 2.4. Die Hauptzone ist parallel  $\gamma$ ; der Pleochroismus ist kräftig;  $\gamma$  dunkelrot,  $\alpha$  und  $\beta$  sehr hell orangegelb. Das Mineral ist wahrscheinlich rhombisch. Eine Dichtebestimmung, ausgeführt von E. S. Larsen an lufttrockenem Material, ergab einen Wert von 2,648. Eine spätere Bestimmung durch einen der Autoren (M.) unter Benutzung von Material, das neun Molküle Wasser enthielt, ergab 2,554. Der augenscheinliche Unterschied zwischen diesen beiden Bestimmungen erklärt sich durch die Tatsache, daß das von Larsen benutzte Material teilweise entwässert war.

Beim Erhitzen durchschreitet das Mineral verschiedene Farbennuancen (siehe S. 223) und schmilzt rasch, indem es eine dunkelrote Flüssigkeit bildet; es ist schwer löslich in Wasser.

Die Zusammensetzung einer sehr reinen Probe, an der die vorher beschriebenen optischen Untersuchungen ausgeführt wurden, ist unter Analyse I. gegeben (S. 248). Analyse Ia., in der Fußnote auf S. 248 (angeführt von Hewett, l. c. S. 344), gibt die Zusammensetzung eines Erzklumpens, der schwache Anzeichen von Krystallisation zeigte, aber sonst völlig dem

<sup>4)</sup> Die Farbenbezeichnungen, die in dieser Abhandlung gebraucht werden, beruhen auf Vergleichung mit Ridgways Normalfarben. Siehe »Color Standards and Color Nomenclature«, Robert Ridgway, Washington, D. C. 1912.

besseren Stücke glich, obschon das Mikroskop erkennen ließ, daß er keineswegs homogen war. Im Gegensatz zu der äußeren Ähnlichkeit der beiden Proben zeigen die Analysen große Verschiedenheit im Gehalt an Kalk. Dies ist nicht überraschend, wenn wir annehmen, daß das Vanadin des Patronits zu einer vielbasischen Säure des fünfwertigen Vanadins oxydiert wurde, die dann schrittweise durch Calcium neutralisiert wurde. könnte erwarten, daß sich alle Sättigungsstufen finden von dem Sulfid Patronit zu dem halb neutralisierten Salz Hewettit und schließlich zu dem völlig neutralisierten Salz, das durch den Pascoit repräsentiert wird (S. 226). Tatsächlich stellen auch eine Anzahl der Proben, die Hewett aus Peru mitbrachte, wahrscheinlich solche Zwischenstufen dar; einige Analysen derselben sind in seiner Abhandlung angeführt. Diese Erze sind größtenteils mikrokrystallin, obgleich sich einige deutliche Anzeichen von Krystallisation zeigen, wie Hewett ausdrücklich bemerkt. Sie haben verschiedene Farben, von rot durch grünlich zu dem Schwarz des ursprünglichen Patronits. Einige der Proben sind nicht ganz oxydiert1), sondern enthalten Vanadin in einer niedrigeren Oxydationsstufe als der Fünfwertigkeit entspricht, und selbst freien Schwefel. Einige sind charakterisiert durch hohen Eisengehalt und relative Armut an Calcium, wie man aus der folgenden Analyse ersieht, die 4907 im Laboratorium des U.S. Geological Survey ausgeführt wurde und mitgeteilt ist von Hewett, l. c., S. 311. Diese Analyse scheint in der Hauptsache ein Ferrivanadat darzustellen.

$V_2O_5$	57,3
$V_2O_4$	4,8
$MoO_3$	3,3
Fe2O3	19,6
$TiO_2$	0,4
$SiO_2$	0,6
CaO	0,7
$H_2O$	13,9
	100,3

Molybdän ist natürlich ein charakteristischer Bestandteil der Oxydationsprodukte des Patronits, da es im Patronit selbst vorkommt.

#### Metahewettit.

Abweichend von dem peruanischen Mineral tritt das nordamerikanische Vanadat als Imprägnation in Sandstein auf, im allgemeinen als Überzug der Sandsteinkörner, manchmal als Ausfüllung von Hohlräumen und Spalten.

<sup>4)</sup> Analyse I. zeigt, daß die Oxydation bei unserem besten Stück noch nicht ganz vollständig ist.

Die Stücke sind zumeist bröcklig, manchmal zerfallen sie zu Pulver. Gyps begleitet den Metahewettit häufig und schließt ihn oft ein, wodurch er den Anschein eines deutlich krystallisierten roten Minerals hervorruft. Rein ist das Pulver dunkelrot; Anwesenheit von Gyps macht die Farbe heller. Das rote Vanadat wird auch dann, wenn es frei von Gyps ist, fast stets von anderen Mineralien begleitet, zum Teil von Überresten des imprägnierten Sandsteins, wenn auch gelegentlich ziemlich reines Material gefunden wurde, ähnlich dem, wie es Analyse II. (S. 218) darstellt. Verunreinigungen erschwerten zuerst die genaue Bestimmung der Zusammensetzung des Vanadates sehr, besonders bezüglich seines Wassergehaltes. Aus diesem Grunde geben wir keine quantitative Analyse des Minerals aus dem Paradox Valley an, obgleich uns Erz im Überfluß zur Verfügung stand und eine oder mehrere Analysen davon gemacht wurden, bevor reineres Material von Thompsons im östlichen Utah erhalten wurde. Gleichwohl läßt sich aus diesen Analysen deutlich die chemische Übereinstimmung der Mineralien aus dem Paradox Valley und von Thompsons feststellen.

Das Erz, das uns von Thompsons zur Verfügung stand, unterscheidet sich etwas von dem aus dem Paradox Valley durch eine größere Verschiedenheit in seinen roten Schattierungen; einige davon sind sehr hell im Gegensatz zu den gewöhnlich matteren Nuancen des Erzes aus dem Paradox Valley¹). Mit ihnen vergesellschaftet treten mindestens zwei interessante Mineralien auf; beide wurden später auch in Erz aus dem Paradox Valley und den Henry Mountains aufgefunden.

Eines derselben, von grauer Farbe, ist ein Hydrosilikat des Aluminiums, dreiwertigen Vanadins und Kaliums. Es ist zweifellos das gleiche Silikat, das zuerst durch einen von uns (H.) in Carnotiterzen beobachtet wurde und ein konstanter Begleiter aller Uran- und Vanadinerze aus dem westlichen Colorado und dem östlichen Utah zu sein scheint; an gewissen Stellen bildet es den hauptsächlichen vanadinhaltigen Bestandteil des Erzes. In dem Erz von Thompsons bildet es weiche Flecken, die die ganze rote Masse durchsetzen; einige von ihnen waren groß genug um eine Trennung in ziemlich reinem Zustand zu gestatten<sup>2</sup>). Vielleicht werden die grünlichen

<sup>4)</sup> Erze von tiefer Farbe wurden jüngst von Frank L. Hess, U. S. Geological Şurvey, in den Henry Mountains in Utah aufgefunden.

<sup>2)</sup> Das graue Mineral, das den Metahewettit begleitet, tritt in Form fester Körnchen auf, die aus Aggregaten von sehr schwach doppeltbrechenden Teilchen bestehen, die für eine mikroskopische Untersuchung nicht isoliert werden können. Die Brechungsindices von Aggregaten aus verschiedenen Proben des Erzes schwankten zwischen 4,59 und 4,64, was scheinbar auf Verschiedenheiten in der Zusammensetzung zurückzuführen ist. Einige größere lattenförmige Partikeln wurden beobachtet, möglicherweise Pseudomorphosen, die reichlich dunkle Einschlüsse von mehr oder weniger prismatischer

Farbennuancen einiger Proben aus dem Paradox Valley verursacht durch dieses oder ein anderes verwandtes Silikat, ähnlich dem Roscoelit von Placerville in Colorado 1).

Das zweite charakteristische Mineral ist Selen, in einem Betrag von etwa einem Prozent des Erzes von Thompsons. Es scheint in Gestalt von winzigen Partikeln in dem grauen Silikat eingeschlossen zu sein. Es fehlt in den zuerst erhaltenen Proben aus dem Paradox Valley gänzlich, findet sich jedoch in dem Erz aus den Henry Mountains in Utah und wurde neuerdings in einigen kleinen Proben gefunden, die angeblich aus dem Paradox Valley herstammen. Die Anwesenheit von Selen kann man finden, wenn man das Erz in einer Glasröhre erhitzt, die an einem Ende geschlossen ist, durch das Auftreten eines roten Sublimates (das manchmal von einem weißen aus Selendioxyd begleitet wird), sobald der größte Teil des Wassers ausgetrieben ist. Die Tatsache, daß das freie Element als Sublimat erscheint, ist an sich noch kein Beweis für die Existenz von Selen in freiem Zustand in dem Erze, da genug organische Substanz vorhanden war in einem dem Auge unsichtbaren Zustand, um eine etwa vorhandene Sauerstoffverbindung des Selens zu reduzieren. Aber deutliche Anzeichen führen zu der Ansicht, daß es in elementarem Zustand vorhanden ist und nicht als Selenid oder als Sauerstoffverbindung<sup>2</sup>]. Kein Zusammenhang wurde zwischen der Anwesenheit von Selen und der hellroten Farbe einiger Proben des Erzes beobachtet. Die Unterschiede in der roten Farbentönung sind bedingt durch Unterschiede der physikalischen Eigenschaften des Metahewettits und durch die Wirkung der Begleitmineralien.

Form in paralleler Anordnung zu den lattenförmigen Partikeln enthielten. Diese lattenförmigen Gebilde sind Aggregate, aber Teile von ihnen scheinen eine bestimmte Orientierung zu haben bezüglich der Umrisse, da sie parallel auslöschen und  $\gamma$  parallel der Hauptzone haben. Die Einschlüsse waren Selen und bituminöse Substanzen. Dieses graue Material ist wahrscheinlich nicht Roscoelit. Um einen Vergleich durchführen zu können, wurden die Eigenschaften des Roscoelits von Placerville in Kalifornien studiert, der wahrscheinlich identisch ist mit dem, welcher früher von Hillebrand analysiert ist (Amer. Journ. Sc. 4899, 7, 354; Bull. U. S. Geol. Survey 1900, No. 467, 70; Ausz. diese Zeitschr. 84, 402):

Optische Eigenschaften des Roscoelits: Farbe tiefgrün mit fast metallischem Glanz. 2 E schwankt zwischen 60° und 75° oder mehr. Optischer Charakter:  $\gamma$  für  $N\alpha$ -Licht = 1,680-1,685,  $\beta$  = 1,675-1,680.

<sup>4)</sup> Hillebrand und Ransome, Amer. Journ. Sc. 4900, 10, 420; Bull. U. S. Geol. Survey 4905, No. 262, 48; Ausz. diese Zeitschr. 36, 67.

<sup>2)</sup> Das Mineral zeigt tiefrote durchscheinende Prismen, bis zu 0,05 mm lang, mit paralleler Auslöschung. Diese Charakterisierung paßt zu einer der bekannten Formen des Selens. Sublimationsproben von einigen Partikelchen deuteten auf freies Selen. Es scheint unlöslich zu sein in Schwefelkohlenstoff. Soweit bekannt, ist dies das erste festgestellte Vorkommen von elementarem Selen in der Natur.

Fast alle unsere Proben aus dem Paradox Valley, von Thompson und aus den Henry Mountains waren frei von Uranmineralien, aber die Inhomogenität, welche der Metahewettit unter bestimmten Bedingungen zeigt, wird gut illustriert durch eine sehr kleine Probe aus dem Paradox Valley. Außer Bestandteilen, die mit dem Auge nicht wahrnehmbar waren, zeigte dieser in Verwachsung und dichter Durchdringung Metahewettit, Carnotit, ein bräunliches Material reich an Uran und ähnlich inigen Arten von Eisenphosphat, und eine tiefschwarze glänzende bituminöse oder kohlige Substanz. Für den Fall, daß sie uranhaltig sein sollte, ist diese letztere vielleicht die noch unbenannte Mischung, über die eine vorläufige Mitteilung von Karl Kithil erschien in Science, 1913, 38, 625.

Zum Glück wurden einige kleine Klumpen von sehr reinem Material von Thompsons gefunden. Dieses Material gab nur eine sehr schwache Reaktion auf Selen und war sonst fast ganz frei von Verunreinigungen. Darauf beruht Analyse II.

Metahewettit, mit neun Molekülen Wasser, tritt in zwei typischen Arten mit Zwischenformen auf. Das reinste Material von Thompsons ist ein schwach glänzendes, lockeres, erdiges Pulver; das vom Paradox Valley erscheint hauptsächlich in kompakten Aggregaten von trennbaren, glänzenden Blättchen, obgleich auch die erdige Varietät hier gefunden wurde. Beide sind tiefrot, aber infolge der größeren Ausdehnung ihrer hell reflektierenden Flächen erscheint die blätterige Varietät heller gefärbt; gepulvert ist die blätterige Varietät rötlichbraun; die erdige Varietät ist dunkelkastanienfarbig. Die Farbe der Erze, die das Mineral enthalten, wechselt sehr wegen der beigemengten Mineralien, außerdem bedingt auch ein Wechsel des Wassergehaltes des Minerals Veränderungen in der Farbe (siehe S. 223).

Unter dem Mikroskop erweist sich die erdige Varietät bestehend aus sehr scharf begrenzten Tafeln, ungefähr 0.04 mm lang, zusammengehäuft zu subparallelen Gruppen. Die Umrisse und optischen Eigenschaften zeigen rhombische Symmetrie an. Die kompakte Varietät besteht aus Platten ähnlich denen der erdigen Varietät, eng verbunden zu parallelen oder radialen, mehr faserigen Aggregaten. Die optischen Eigenschaften können an diesen gröberen Aggregaten viel leichter bestimmt werden. Pleochroismus ist kräftig wahrnehmbar an Gruppen, die von der Seite gesehen werden, aber schwer sichtbar auf der Tafelfläche.  $\alpha$  ist hell orangegelb,  $\beta$  tiefrot,  $\gamma$  noch tiefer rot. Beide optische Axenbilder sind wahrnehmbar im Gesichtsfeld eines Objektives Nr. 12 über einen in Öl versenkten Kondensor. 2E, so gemessen, ist etwa 135°. Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Hauptzone. Die Brechungsindices  $\alpha$  und  $\beta$  konnten nur schwierig bestimmt werden.  $\alpha$  wurde erhalten von Krystallgruppen, die von der Seite

her sichtbar waren;  $\beta$  ist so hoch, daß es ohne Erhitzen nur bestimmt werden konnte durch Immersion in eine Mischung von Zinnjodid, Methylenjodid und in die Mischung von Arsensulfid und Methylenjodid. Der Wert für  $\gamma$  konnte nur dann erhalten werden, wenn durch Erhitzen Wasser

aus dem Mineral ausgetrieben wurde. Für Li-Licht ist  $\alpha = 1,70$ ,  $\beta = 2,40$ , 2V (berechnet zu)  $52^{\circ}$ . Die spitze Bisektrix ist  $\alpha$ . Meßbare Differenzen in den optischen Eigenschaften der Proben von verschiedenen Fundorten wurden nicht gefunden. Fig. 4 zeigt die optischen und krystallographischen Beziehungen. Das Axenverhältnis  $\alpha:b=0,65:4$ .

Die Dichte des Minerals, daß neun Moleküle Wasser enthält, ist 2,544, bestimmt in Xylol; nach dem Verlust von sechs Molekülen Wasser beträgt sie 2,942. Der Verlust dieses Wassers wird von keiner wahrnehmbaren Zerstörung der Krystallstruktur begleitet. Dieselbe Erschei-



nung wurde am Hewettit beobachtet. Ähnlich dem Hewettit schmilzt Metahewettit leicht und ist schwer löslich in Wasser. Trotzdem die Löslichkeit gering ist, stellt sie doch bei Anwendung von viel kochendem Wasser ein Mittel dar, um den Metahewettit von den auf S. 212—213 erwähnten Begleitmineralien zu trennen.

Auffallend verschieden im äußerlichen Anblick von den Erzstufen, wie sie oben beschrieben wurden, ist ein einzelnes Stück aus dem Paradox Valley, das uns von Frank L. Hess, vom U. S. Geological Survey, gezeigt wurde. Dieses besteht aus einem einzigen Bündel von verwebten Fasern, auf einer Schicht von krystallisiertem Gyps liegend. Dieses Stück bietet infolge seiner faserigen Struktur eine größere Ähnlichkeit mit den besten Hewettitstücken aus Peru, als mit dem oben beschriebenen Mineral dar. In der Tat zeigt die optische Untersuchung, daß es Hewettit ist.

#### Analysen von Hewettit und Metahewettit und ihre Diskussion.

Lange nachdem die erste Analyse von Hewettit gemacht war, wurde gefunden, daß beide Mineralien, Hewettit und Metahewettit, äußerst empfindlich sind gegen Veränderungen der Luftfeuchtigkeit, besonders innerhalb einer bestimmten engen Grenze. Es war daher wesentlich, daß sie stets zu dem nämlichen bestimmten Sättigungsgrad bezüglich des Wassers gebracht wurden 1). Experimentell wurde gefunden, daß diese Bedingung in

<sup>4)</sup> Wenn diese Vorsichtsmaßregel nicht beobachtet wird, so kann dies zu schweren Irrtümern bei der Aufstellung einer wahrscheinlichen Formel für Mineralien mit wechselndem Wassergehalt führen. Wenn zum Beispiel, wie bei Hewettit und Metahewettit, das Mineral in lufttrockenem Zustand analysiert wird, so wird man bei

genügendem Maße erreicht wird, wenn man das Mineralpulver bei einer bestimmten Temperatur über Schwefelsäure aufbewahrt bei einer Dampfspannung, die der des reinen Wassers beinahe gleich ist, bis ein Gleichgewichtszustand sich einstellt. Die Stärke der Säure, über der das Mineral zur Vorbereitung für die Analyse aufbewahrt wurde, wurde nach einem vorläufigen Versuch gewählt, der ungefähr das Intervall der höchsten Dampfdrücke gezeigt hatte, innerhalb welcher eine nur kleine Änderung im Wassergehalt sich zeigte. Es wurde gefunden, daß Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht von ungefähr 1,105 (bei 15°) den gewünschten Dampfdruck liefert, etwa neun Zehntel desjenigen der Sättigung¹). Zwei verschiedene Temperaturen wurden angewandt um das Gleichgewicht über dieser Säure in einem Thermostaten herzustellen, nämlich 25° im Winter und 35° im Sommer. (Die Temperaturen lassen sich leicht auf dem betreffenden Punkt halten.)

Bei 25° beträgt die Dampfspannung dieser Säure etwa 24,8 mm oder 2 mm weniger als die des reinen Wassers bei der nämlichen Temperatur und 38,8 mm bei 35° oder etwa 3,5 mm weniger als die des reinen Wassers. Die Analysen wurden mit Material gemacht, das auf diese Weise zu einem endgültigen Wassergehalt gebracht worden war. Ein Teil wurde benutzt, um den Verlauf der Entwässerung zu studieren, zuerst wenn das Mineral einer Temperatur von 25° (oder 35°) ausgesetzt wurde, bis eine Sättigung

stark feuchter Luft ein ganz anderes Resultat erhalten als bei trockener Luft. Die Verschiedenheit im Feuchtigkeitsgehalt dieser Mineralien mag, wenn man sie der Luft ausgesetzt läßt, in Washington etwa 8—9 % betragen zwischen September und Dezember. Das ist keine Verwitterung im gewöhnlichen Sinne des Wortes; denn obgleich die Reaktion mit dem Wiederauftreten von Feuchtigkeit sich selbst umkehrt, ist der Wasserverlust nicht mit einer Zerstörung der Krystallstruktur verbunden.

Calcio-Carnotit von Colorado (Tyuyamayunit [?] von Nenadkewitsch) und wahrscheinlich auch der Original-Carnotit (im wesentlichen das Kaliumsalz) zeigt ähnliche starke Differenzen im Wassergehalt während der verschiedenen Jahreszeiten. Vielleicht und sogar wahrscheinlich ist das auch bei anderen Mineralien der Fall. Wenn dem so ist, so ist dadurch eine Erklärung gegeben für manche der widersprechenden Angaben der verschiedenen Analytiker bezüglich des Wassergehaltes einiger Mineralien.

Es ist weiterhin wichtig eine Reihe von Versuchen durchzuführen über Schwefelsäure von steigender Konzentration bis zum Maximum bei einer bestimmten Tempeperatur und dann ähnliche Versuche bei rasch steigender Temperatur auszuführen, um durch den Wasserverlust bei jeder Stufe die Zahl der existierenden Hydrate zu entdecken und womoglich, welcher Anteil des Wassers auf Rechnung der Krystallisation oder der Absorption zu setzen ist. Die Kurven, die sich aus solchen Versuchen mit diesen Mineralien ergeben, sind in Fig. 2 (S. 221) gezeigt.

<sup>1)</sup> Für die notigen Berechnungen wurden die Tabellen von Domke und Bein (Zeitschr. anorg. Chemie 1905, 43, 176) benutzt.

erreicht war, dann der Reihe nach über Schwefelsäure von Konzentrationen, die der Erniedrigung des Dampfdruckes in Zehntel (angenähert) entsprachen, und schließlich über Phosphorpentoxyd 1). Mit den geringeren Dampfdrucken wurde ein Vakuum angewandt. Der Verlust, welcher am Ende der letzten Trocknung beobachtet wurde, war praktisch identisch mit dem, der durch eine mehrstündige Temperatur von 400° in trockener Luft erzielt wurde. Dann wurde die Fraktionierung in trockener Luft bei Temperaturen von mehr als 400° fortgesetzt. Die Ergebnisse einiger dieser Versuche werden später gegeben werden (S. 222).

Die folgende Analysentabelle zeigt nicht alle Bestimmungen, die gemacht wurden. Tatsächlich ist die erste vollständige Analyse von Hewettit weggelassen, weil sie angestellt wurde, ehe die Notwendigkeit, das Mineral zu einer definitiven Sättigung hinsichtlich des Wasserdampfes zu bringen, erkannt wurde. Diese Analyse bestätigte jedoch in allen anderen wesentlichen Komponenten außer dem Wasser die in der S. 248 angeführten Analyse I. enthaltenen Angaben.

<sup>1)</sup> Der Wert der Schlusse, die man aus solch einer Reihe von Fraktionierungen an Mineralien von der Art der vorliegenden ziehen kann, hängt von der sorgfältigen Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln ab. Vor allem darf nicht der Fehler begangen werden, wie im vorliegenden Falle, für die Anfangssättigung zwei verschiedene Temperaturen zu benutzen. Es wurde nicht erwartet, daß unsere Versuche vom Winter bis zum Sommer ausgedehnt würden, doch konnten sie nur mit Unterbrechungen angestellt werden, was den Gebrauch von zwei Temperaturen bedingte. Natürlich ist die Dampfspannung einer Säure von gegebener Stärke bei 35° merklich größer als bei 25°. Der anfängliche Wassergehalt des Minerals mag daher differieren und die Ergebnisse der Versuche, die bei den beiden Temperaturen begonnen wurden, mögen nicht streng vergleichbar sein. Obgleich das Mineral unter einem höheren Wasserdampfdruck der Säure bei 35° als bei 25° steht und deshalb vielleicht mehr Wasser aufnimmt als bei der tieferen Temperatur, so ist es doch wahrscheinlich, daß auch die höhere Temperatur ihre Wirkung auf das Mineral ausüben wird, aber in einem ganz unbestimmten Grade (siehe Fig. 2 und S. 222 des Textes, als instruktive Erläuterung einer Wirkung der Temperaturdifferenz, sichtbar an den Kurven I. und II.). An zweiter Stelle ist zu bemerken, daß, wenn man aus irgendeinem Versuche einer Reihe einen Schluß ziehen will, man das Mineral nicht im Exsikkator erkalten lassen darf, nachdem man es aus dem Thermostat genommen hat, sondern man muß es sofort herausnehmen und rasch in ein bedecktes Wägegefäß bringen, ehe es Zeit hat kalt zu werden; läßt man es abkühlen, bevor man es herausnimmt, dann wird sein Endzustand entsprechend der Temperatur des Raumes ausfallen und nicht der beim Versuche angewandten Temperatur entsprechen. Feuchtigkeit kann ja auf dem Minerale kondensiert werden und auf dem Gefäße, in dem es sich befindet, und ersteres wird vielleicht wieder Wasser aufnehmen zu demjenigen dazu, das es auf seiner Oberfläche kondensiert hat. Drittens in den Fällen, wo ein Vakuum zur Anwendung gelangt, müßte dieses ersetzt werden durch Luft, die durch Säure von der nämlichen Konzentration und Temperatur streicht wie die im Exsikkator, wenn möglich während letzterer noch im Thermostat steht.

#### Analysen von Hewettit und Metahewettit.

	*		
	Hewettit 1) aus Peru	Metahewettit a	us Utah
	im Gleichgewicht mit	im Gleichgewie	
	Wasserdampf bei der	Wasserdampf	
	Spannung von 24,8 mm und 25°	Spannung von 8 und 35	,
7.0	Ι.	II.	
$_{2}^{7}O_{5}$	68,19	70,01	
$7_{2}O_{4}$	1,21		
$V_{2}O_{3}$		0,35	
$MoO_3$	1,56	0,13	
CaO	7,38	7,25	7,25
MgO	nichts	0,03	
$K_2O$	nichts	0,09	
$Na_2O$	0,15	0,08	
$H_2O$ (a)	lles) 21,33	21,30	(Mittel von 21,24
			21,31 u. 21,34)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	ısw. 0,44	0,19	, , ,
$SiO_2$	<del></del>	) 000	
Unlösl.	0,17	} 0,80	
	100,10	100,23	•
	•	,	

In I. eine Spur Lithium, in II. nichts. Sehr wenig Chlor in I. und II.; eine Spur Phosphorsäure und Selen in II. Baryum oder Strontium wurde in keiner gefunden. Anwesenheit von  $V_2O_4$  und  $V_2O_3$  angenommen; ihre Beträge wurden bestimmt durch die Menge des verbrauchten Permanganates, wenn das Mineral in verdürster Schwefelsäure gelöst war (siehe Diskussion der molekularen Verhältnis., S. 219).

<sup>4)</sup> Eine frühere Analyse von 'ichterem peruanischem Materiale, das nicht krystallinisch aussah, ergab folgende Re ultate:

	Ia.	
	Prozent:	MolVerhältnis:
$V_2O_5$	66,8	4,79
$V_2O_4$	0,7	
$MoO_3$	2,8	0,26
CaO	4,3	4,00
$H_2O$ (unter 400°	) 13,9	40,03
$H_2O$ (über 400°)	6,9	4,97
$Fe_2O_3$ usw.	3,3	
$SiO_{2}$	1,2	_
	99,9	

Diese Analyse wird hauptsächlich angeführt, um zu zeigen, zu was für falschen Ergebnissen eine Schlußfolgerung, begründet auf gut stimmende molekulare Verhältnisse, führen kann, da eine mikroskopische Untersuchung zeigte, daß das Material nicht im geringsten rein war. Sie dient auch dazu, um zu zeigen, was für verschiedene Zusammensetzung äußerlich ähnliches Material haben kann.

#### Molekularverhältnisse.

Bei der Berechnung der Molekularverhältnisse für die Mineralien ergeben sich Schwierigkeiten aus der Anwesenheit von Vanadin von geringerer als Fünfwertigkeit, aus der von Molybdän und von geringen Mengen anderer Bestandteile außer dem Calcium. Diese verschiedenen Probleme sollen nun der Reihe nach erörtert werden.

Vanadin: Die Anwesenheit von vierwertigem Vanadin im Hewettit erscheint überhaupt wahrscheinlich mit Rücksicht darauf, daß er in zahlreichen Fällen seines Auftretens einen viel weniger vollkommenen Oxydationszustand des Patronits darstellt. In diesen Fällen läßt sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, daß hier Vanadyl-Vanadinoxyde oder -Salze vorhanden sind, da auf künstlichem Wege Verbindungen dieser Art dargestellt sind. Wenn eine derartige Verbindung im Hewettit vorkommt, so erfordert sie eine bestimmte Menge von Vanadinpentoxyd und, wenn als Hydrat, einen bedeutenden Prozentsatz an Wasser.

Dagegen hat man allen Grund zu der Annahme, daß im Metahewettit das Vanadin von geringerer Wertigkeit dreiwertig ist. Daß es so existiert als Bestandteil eines Silikates, das auch Aluminium und Kalium enthält, wurde auf S. 212 ausgeführt. Das soll im folgenden angenommen werden. Dieser Standpunkt wird eingenommen bei voller Kenntnis der Tatsache, daß ein charakteristisches schwarzes Erz aus dem Paradox Valley viel von seinem Vanadin im vierwertigen Zustand enthält, wie in unserer vorläufigen Mitteilung<sup>1</sup>) erwähnt wurde.

Molybdän: Die Anwesenheit von Molybdän stört einigermaßen die Entscheidung, welche Formel man den Vanadaten zuschreiben muß, da wir nichts Positives über seinen chemischen Zustand wissen und auch nicht, ob es dem Molekül des Vanadates angehört oder nicht, endlich, wenn es ihm fremd ist, ob und welch ein Teil des Wassers ihm zugeteilt werden muß. Indessen kann auf Grund sorgfältiger mikroskopischer Untersuchung mit Bestimmtheit angegeben werden, daß die analysierte Hewettitprobe tatsächlich ein einziges homogenes Mineral und nicht ein mechanisches Gemenge verschiedener Mineralien darstellt. Diese Ansicht wird gestützt durch das Verhalten des Minerals, wenn es durch aufeinanderfolgende Behandlung mit viel heißem Wasser stufenweise zur völligen Lösung gebracht wird, da die Auflösung des Molybdäns Schritt hält mit der des Vanadins. Am besten läßt sich vielleicht das Molybdän betrachten als Bestandteil von Calciummolybdat, das in fester Lösung gehalten wird. Diese Annahme wurde gemacht, weil sie erforderlich erscheint wegen der verschiedenen Mengen des Molybdäns in verschiedenen Proben und wegen der Schwierigkeit bei einer anderen Annahme eine wahrscheinliche Formel abzuleiten.

<sup>1)</sup> Journ. Washington Acad. Sc. 1913, 3, 158.

Andere Bestandteile: Das Fehlen irgendeiner Säure im Hewettit als Äquivalent für das Natrium zwingt uns, dieses mit dem Calcium als Teil des Vanadatmoleküles zu betrachten, wenn es sich nicht etwa um eine Beimengung eines Vanadyl-Vanadates handelt (siehe S. 219). Im Metahewettit kann man mit großer Wahrscheinlichkeit das Kalium dem erwähnten Silikat zuschreiben. Dieses Silikat erfordert einen kleinen Teil des Wassers. In dem peruanischen Mineral findet sich ein solches Silikat nicht. Das Natrium und Magnesium des Metahewettits können nicht untergebracht werden, aber schließlich mögen sie teilweise dem erwähnten oder einem anderen Silikat angehören, außer insofern als das in geringer Menge anwesende Chlor etwas Natrium binden dürfte (auch im Hewettit). Die Beträge für Natrium können in beiden Analysen einem beträchtlichen Fehler unterworfen sein und in diesem Falle wären sie zu hoch. Das Eisenoxyd ist zweifellos beigemengt.

Nachdem  $MoO_3$  subtrahiert ist und ebenso sein Äquivalent an CaO und unter Vernachlässigung von  $V_2O_4$ ,  $V_2O_3$  und aller geringeren Bestandteile außer  $Na_2O$  in I., lassen sich unter Anwendung der Atomgewichte für 1913 folgende Molekularverhältnisse ableiten:

	I.	H.
$V_2O_5$	3,06	3,00
CaO	1,00	1,00
$H_2O$	9,64	9,20

Der Wert für  $V_2O_5$  in I. wird 3,00, wenn eine genügende Menge abgezogen ist, um eine äquimolekulare Verbindung mit  $V_2O_4$  zu geben.

Ehe wir die Formeln der Mineralien erörtern, müssen wir eine Anzahl von Betrachtungen anstellen, die Bezug haben auf die spezifische Verschiedenheit derselben und in deren Verlauf gewisse experimentelle Angaben gegeben werden, die zu einem richtigen Verständnis der Sache wesentlich sind.

## Beweise für die spezifische Verschiedenheit von Hewettit und Metahewettit.

Der Beweis, auf Grund dessen wir dazu geführt wurden, dem peruanischen und dem nordamerikanischen Mineral verschiedene Namen zu geben, trotz der Tatsache, daß sie anscheinend die gleiche empirische Formel haben, soll jetzt gegeben werden.

Optische und krystallographische Unterschiede: Metahewettit hat eine dunklere rote Farbe als Hewettit und zwei Richtungen starker Lichtabsorption, während Hewettit nur eine hat. Metahewettit krystallisiert in gut begrenzten tafeligen Formen oder breiten Blättchen, Hewettit in schmalen Blättchen.

Wasserverlust bei Zimmertemperatur: Es ist ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der beiden Mineralien während fortgesetzter Entwässerung über Schwefelsäure. Die Betrachtung von Fig. 2 (Kurve III) zeigt, daß Metahewettit bei 35° 40,65% Wasser bei einer Erniedrigung

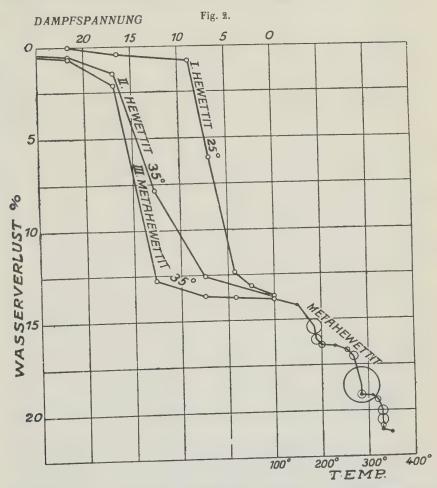


Fig. 2. Zeigt den Verlauf der Entwässerung von Hewettit und Metahewettit über Schwefelsäure von verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur und von Metahewettit bei Temperaturen von über 100°.

der Dampfspannung der Schwefelsäure von 17 mm bis 12,7 mm verliert, während, um einen gleichen Wasserverlust bei Hewettit hervorzubringen, eine zweimal so große Erniedrigung der Dampfspannung (17 mm bis 7,4 mm, Kurve II.) nötig ist. Die Beobachtungspunkte, die an den Kurven der Figur eingetragen sind, stellen in fast allen Punkten 24 stündige

Aussetzung dar und sind angenähert Gleichgewichtspunkte. Wider Erwarten wurde gefunden, daß der Gleichgewichtszustand bei diesen Punkten schon in einem Tage praktisch erreicht war, da nach mehrtägigem Aussetzen die Gewichtverluste selten einigermaßen größer waren als nach einem Tag. Diese Tatsache scheint die Beweisführung dafür zu stützen, daß die Kurven eine wirkliche Verschiedenheit zwischen den beiden Mineralien anzeigen 1). Die gezeigten Kurven sind in der Regel recht genau reproduzierbar mit verschiedenen Proben der Mineralien.

Die sehr bedeutende Wirkung verschiedener Temperaturen bei einem bestimmten Wasserdampfdruck im Exsikkator kommt scharf zum Ausdruck durch einen Vergleich der Kurven I. und II. für Hewettit. Man ersieht zum Beispiel, daß das Mineral bei 35° und 42,7 mm Dampfdruck nahezu 8% Wasser verliert gegenüber ein wenig mehr als ½% bei 25° und dem gleichen Druck. Weiter zeigt Kurve I. einen Gleichgewichtspunkt bei 6,05% Wasser, Kurve II. einen solchen bei 7,85%. Bezüglich der Frage, warum die zwei Punkte nicht in der gleichen horizontalen Linie liegen, wenn wir es mit Krystallwasser zu tun haben, ergeben sich von selbst zwei Antworten: entweder erstens ein intermediäres Hydrat, das sich bei 25° bildet, tritt nicht auf bei 35°, oder zweitens die Konzentrationsstufen der angewandten Säure waren nicht genügend eng beieinander, um alle auftretenden Hydrate anzuzeigen.

Wasserverlust bei Temperaturen über 400°: Andere Unterschiede treten in Erscheinung, wenn die Mineralien bis zu dem Punkt erhitzt werden, wo sie das letzte Molekül Wasser verlieren. Die diesbezüglichen Versuche wurden im geophysikalischen Laboratorium ausgeführt, das Erhitzen durch Anwendung eines Ölbades oder eines Nitratbades, sowohl in einer offenen Röhre wie in Röhren, die von Zeit zu Zeit evakuiert wurden; der Verlust wurde durch Wägen der Röhren bestimmt.

Metahewettit wurde, nachdem er 13,8% (sechs Moleküle) Wasser über hochkonzentrierter Schwefelsäure verloren hatte, zuerst allmählich von 100° auf 350° während einer Stunde unter häufigem Wägen erhitzt. Wasser wurde reichlich ausgetrieben an drei Punkten, nahe den Temperaturen von 185°, 275° und 340°. Der Verlust bei jedem Punkt — bestimmt durch diese Wägungen und durch Wiederholen des Erhitzens und Wägens an

<sup>4)</sup> Die Linien, welche die Beobachtungspunkte in der Figur verbinden, zeigen nicht an, daß die Größe des Verlustes gleichförmig war für jede Einzelerniedrigung des Dampfdruckes für den Zwischenraum zwischen zwei Punkten. Der tatsächliche Verlust für jedes Intervall würde wahrscheinlich genauer ausgedrückt durch eine vertikale Linie, die einem Dampfdruck entspricht, der zwischen dem der wirklichen Beobachtungspunkte liegt. Der genaue Verlauf dieser Kurve würde sich bestimmen lassen durch Anstellung von Beobachtungen mit Säuren von geringerer Verschiedenheit im Dampfdruck, und wenn man für die Einstellung des Gleichgewichtes mehr Zeit ließe.

einer anderen Probe bei günstigen Temperaturen — wurde zu je etwa 2,3 % gefunden oder zu je einem Molekül Wasser bei jedem Punkt¹) (siehe Fig. 2, unterer Teil).

Die Größe der Kreise stellt den Wasserverlust beim jedesmaligen Erhitzen dar dividiert durch die Zeitdauer des Erhitzens. Das ist der Maßstab für den Wasserverlust.

Hewettit anderseits ergibt nur einen scharf markierten Verlust beim Wägen, wenn man ihn rasch erhitzt. Nahe bei 250° wurde ein Verlust beobachtet, der zwei Molekülen Wasser entspricht. Nahe bei 300° und 350° gibt es Anzeichen von ansteigender Geschwindigkeit des Verlustes, wenn die Temperatur rasch in 30 Minuten angestiegen ist. Jeder dieser Verluste entspricht einem halben Molekül. Diese Angaben sind in den Figuren nicht gezeigt.

Veränderung der Farbe beim Erhitzen: Metahewettit ist zuerst von dunkler Kastanienfarbe, dann wird er zunehmend dunkler rot bis das letzte Molekül Wasser zu entweichen beginnt, dann wird die Farbe schrittweise heller und zuletzt gelbbraun. Hand in Hand mit der letzten Veränderung geht ein Zerbröckeln eines jeden Krystalls in ein krystallinisches Aggregat, das die Form des Originalkrystalls beibehält.

Auch Hewettit wird dunkler beim Wasserverlust. Mit neun Molekülen Wasser ist er mahagonirot. Das Hydrat mit drei Molekülen ist zwischen johannisbrotbraun und leberbraun, die Verbindung mit einem Molekül kastanienbraun und das wasserfreie Pulver medaillenbronzefarbig. Eine Zerstörung der Struktur wurde nicht beobachtet bis das letzte Molekül Wasser ausgetrieben war.

Veränderungen im Gewicht und in der Farbe nach der Entwässerung: Das Pulver beider Mineralien wurde nach der vollständigen Entwässerung der Einwirkung von Schwefelsäure vom spez. Gewicht 4,40 ausgesetzt. Metahewettit von Utah, der durch Erhitzen in Luft völlig entwässert worden war, nahm sein ursprüngliches Gewicht und seine Farbe

<sup>4)</sup> Diese Methode des raschen Erhitzens und häufigen Wägens erbringt sicherere Anzeichen für die Existenz von Wasser in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen als die, das Mineral in trockener Luft lange Zeit bei sukzessive steigenden Temperaturen zu erhalten. Bei jeder der beiden Methoden wird die Geschwindigkeit der Entwässerung, nicht ein Gleichgewichtszustand gemessen. Fig. 2 zeigt zwei deutliche Wendepunkte in der Geschwindigkeit des Wasserverlustes für Metahewettit, wenn er rasch erhitzt wird, wie es im Text beschrieben worden ist. Die Kurven, die für fünfstündige Erhitzungsperioden in einem trockenen Luftstrom entworfen wurden (in der Figur sind sie nicht angegeben), sind ohne deutliche Wendepunkte.

Die Temperaturen, bei denen das Wasser am raschesten entweicht, zeigen nur wenig Beziehung zu denen, die beim langsamen Erhitzen angewandt werden. Langes Erhitzen äußert sich in einem höheren Verluste bei einer gegebenen Temperatur und in völliger Entwässerung bei einer weit niedrigeren Temperatur, als das bei sehr raschem Erhitzen der Fall ist.

in ein paar Tagen wieder an, aber nach Behandlung unter sehr vermindertem Druck kehrte seine ursprüngliche Farbe nicht wieder zurück, selbst nicht nach dem Befeuchten, obschon der beobachtete Gewichtsverlust in beiden Fällen derselbe war. Hewettit anderseits nahm nach dem Erhitzen auf nur 270° und während er noch ein Molekül Wasser enthielt weder seine ursprüngliche Farbe wieder an, noch ganz sein ursprüngliches Gewicht, wenn man ihn feuchter Luft aussetzte. Bei einem Versuch nahm er nach dem Erhitzen auf 350° und dem Verlust von 20,75% an Gewicht, 49% wieder auf, aber bei erneuter Fraktionierung über den zuerst bebenutzten Säuren war das Maß des Verlustes und der Betrag, der bei den einzelnen Stufen abgegeben wurde, merklich verschieden von den Größen, die bei der ersten Fraktionierung notiert worden waren.

#### Wahrscheinliche Formel.

Die empirische Formel für den Metahewettit, wenn dieser angenähert mit Wasser bei  $35^{\rm o}$  gesättigt ist, ist offenbar  ${\it CaO.3\,V_2O_5.9\,H_2O.}$  Wie sie gewesen ist, als das Mineral ursprünglich sich bildete, kann man jetzt nicht angeben, obschon man aus der Kurve für den Wassergehalt unter verschiedenen hygrometrischen Bedingungen bei Sommertemperatur (Fig. 2), die bei hohem Feuchtigkeitsgehalt nur sehr geringe Veränderungen zeigt, schließen kann, daß die Grenze der Wasseraufnahmefähigkeit mit neun Molekülen Wasser erreicht ist. Die Wirkung niederer Temperaturen ist indessen unbekannt und es ist möglich, daß der ursprüngliche Wassergehalt höher war.

Das Nämliche gilt auch für den Hewettit, nur daß hier der Überschuß von 0,6 Molekülen Wasser über neun Moleküle hinaus tatsächlich vorhanden zu sein scheint, da er keineswegs erklärt werden kann durch den Bruchteil von einem Prozent, welcher durch den nahezu vertikalen Teil der Kurve dargestellt wird; diesen Bruchteil könnte man als hygroskopisches oder absorbiertes Wasser betrachten<sup>1</sup>). Es ist denkbar, daß dieser Überschuß an Molybdän gebunden ist, aber sehr viel wahrscheinlicher ist, daß er mit einer Vanadyl-Vanadinverbindung im Zusammenhang steht, eine Vermutung, die bereits S. 249 ausgesprochen wurde.

Für jetzt wollen wir annehmen, daß die Formel beider Mineralien bei ihrem höchsten Wassergehalt ausgedrückt ist durch CaO,  $3V_2O_5$ ,  $9H_2O$ . Von welcher Säure nun leiten sich die Salze her?

Das Verhältnis von  $Ca\ O$  zu  $V_2O_5$  zeigt, daß es sich nicht um Salze der Orthovanadinsäure handeln kann. Überdies sind die bekannten Orthovanadate sehr wenige der Zahl nach und zeigen geringe Stabilität, gehen

<sup>1)</sup> Nicht das ganze hygroskopische oder absorbierte Wasser wurde notwendigerweise beim ersten Teile der Entwässerung über Schwefelsäure entfernt.

vielmehr leicht in Hexavanadate über. Die Tatsache, daß sechs von den neun Molekülen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sich in trockener Luft rasch austreiben lassen und die übrigen drei sehr viel fester gebunden sind, gibt zu der Vermutung Anlaß, sechs Moleküle als Krystallisationswasser, drei als Konstitutionswasser anzusprechen. Diese Annahme bedingt die Auffassung des Minerals als zu einem Viertel gesättigtes Salz, abgeleitet von der hypothetischen Säure  $H_8 \, V_6 \, O_{19}$ , einer achtbasischen Hexavanadinsäure, einem möglichen Derivat der Orthovanadinsäure. Indessen sind wir dem Faktum gegenübergestellt, daß weder solch eine Säure noch Salze davon bekannt sind. Dagegen wurden Hexavanadate beschrieben, die sich von der vierbasischen Säure  $H_4 \, V_6 \, O_{17}$  ableiten, auch einem Abkömmling der Orthovanadinsäure, und diese gleichen im allgemeinen den beiden in Frage stehenden Mineralien, insoweit man das aus den spärlichen brauchbaren Angaben feststellen kann.

Vierbasische Hexavanadinsäure eröffnet die Möglichkeit zweier Isomere eines Salzes von einem zweiwertigen Metall. Es erscheint daher notwendig, diese Mineralien als saure Salze dieser Säure zu betrachten, und der Name Metahewettit für eines derselben ist nicht nur gerechtfertigt, sondern angemessen. Wenn diese Zuweisung richtig ist, dann ist nur ein Molekül Konstitutionswasser möglich und die anderen acht sind Krystallisationswasser. Gegen zwei dieser acht Moleküle mag die Schwierigkeit vorgebracht werden, das siebente und achte Molekül zu entfernen, aber das kann nicht als schwerwiegender Beweis betrachtet werden. Auch der Umstand, daß der Wassergehalt so merklich von der Feuchtigkeit der Umgebung beeinflußt wird und wiederholt weggeschafft und wieder aufgenommen werden kann, darf nicht als entscheidender Beweis erbracht werden gegen die Annahme von Krystallwasser; es muß darauf hingewiesen werden, daß der Wasserverlust nicht von einer Zerstörung der Krystallstruktur begleitet ist, wie das gewöhnlich der Fall ist bei echten Hydraten. Anderseits müssen zugunsten der Annahme von Krystallisationswasser gegenüber der Auffassung als Absorptionswasser die Wendepunkte, die bei den Entwässerungskurven beobachtet wurden, wenn die Mineralien rasch auf über 100° erhitzt wurden, angeführt werden und die Tatsache, daß der Wassergehalt bei einer bestimmten Lufttemperatur in keiner kontinuierlichen Beziehung zu der äußeren Feuchtigkeit steht.

Alles in allem sind wir geneigt die Ansicht zu adoptieren, daß acht unter den neun Molekülen Krystallisationswasser darstellen und die Formeln der beiden von uns untersuchten Mineralien als  $Ca\,H_2\,V_6\,O_{17}\,.\,8\,H_2\,O$  anzunehmen. Unter natürlichen Bedingungen können Mischungen von diesen und einem anderen Salz von viel geringerem Wassergehalt auftreten.

Eine Betrachtung der Formeln der künstlichen Alkali- und Erdalkalihexavanadate bringt kein Licht in dieses Problem, da die Zahlenreihe der Wassermoleküle bei den normalen Alkalisalzen sehr umfangreich ist und die Zahl für das normale Baryumsalz mit 14, die für das normale Magnesiumsalz mit 9,5 angegeben wird. Saure Salze von zweiwertigen Metallen scheinen nicht dargestellt worden zu sein, wenn nicht Ditte's Calcium->Trivanadat  $CaO.3V_2O_5.12H_2O$  ein derartiges Salz ist, vielleicht identisch mit einem der von uns beschriebenen Mineralien. Seine Beschreibung paßt aber nicht auf unsere Mineralien, da es als sehr wasserlöslich und von OGoldglanz beschrieben wird. Der hohe Wassergehalt gewisser der oben erwähnten Salze deutet jedoch auf die Möglichkeit hin, daß Hewettit und Metahewettit mehr als neun Moleküle Wasser bei ihrer Entstehung enthielten, wenn nicht die Tatsache, daß nur sehr geringe Schwankungen in ihrem Wassergehalt bei hoher Luftfeuchtigkeit im Sommer auftreten, eine derartige Möglichkeit hinfällig macht.

Unter dem Namen Alait hat K. A. Nenadkewitsch eine sehr kurze Beschreibung 1) eines dunkelroten, seidenartigen, weichen und dichten, moosartigen Minerals gegeben, dem er die Formel  $V_2O_5$ .  $H_2O$  zuschrieb. Die Beschreibung paßt sehr wohl auf Hewettit und es ist interessant zu erfahren, ob ein ferneres Studium nicht zeigt, daß Alait ein Calciumvanadat ist, das in Beziehung zu Hewettit oder Metahewettit steht, vielleicht sogar mit einem der beiden identisch ist. Alait ist eines einer Anzahl von Vanadin- und Uranmineralien, die in der Provinz Ferghana in Russisch-Turkistan vorkommen.

#### Pascoit.

Nicht an der Erdoberfläche, sondern als Bildung an den Wänden einer Versuchsstrecke seit der Aushöhlung wurde in Minasragra in Peru ein Mineral beobachtet, das eine höhere Stufe der Neutralisation durch Calcium darstellt als sie beim Hewettit auftritt. Die untersuchten Proben waren unter denen, die aus Peru durch Hewett gebracht wurden und die unten angeführte Analyse wurde vor mehreren Jahren im Laboratorium des U. S. Geological Survey ausgeführt. Der beigegebene Name Pascoit stammt her von Pasco, der Provinz, in der der Fundort liegt.

Krystallographisch ist dieses Mineral nur unvollständig zu bestimmen, da es nur in kleinen Körnern und Haufen von Körnern auftritt, angeordnet in einer Weise, die einen krustenförmigen Absatz andeutet — gleich als wenn sie sekundäre Bildungen wären und als Kruste über vorher vorhandene Massen ausgefällt worden wären. Gut entwickelte Krystalle, tauglich zur Untersuchung am Goniometer, wurden nicht gefunden, nur hier und da sah man in den krystallinischen Aggregaten kleine Krystallflächen. Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet, obgleich gelegentlich Anzeichen einer unvollkommenen pinakoidalen Spaltbarkeit an Körnern

<sup>1)</sup> Bull. Acad. Sc. St. Pétersbourg 1909, 185; Ausz. diese Zeitschr. 51, 91.

unter dem Mikroskop beobachtet wurden. Der Bruch ist muschelig. Bezüglich der Farbe wechselt dieses Mineral von dunkelorangerot zu orangegelb; die homogeneren Massen sind einheitlich durchaus orangerot. In dünnen Schuppen ist es durchscheinend, und hellere Individuen sind glasbis schwachdiamantglänzend, besonders auf flachen Krystallblättchen, die hin und wieder in dem Aggregat erglänzen. Der Strich ist cadmiumgelb und die Härte ungefähr 2,5. Das spez. Gewicht beträgt etwa 2,457, bestimmt in Methylenjodid und Benzin an dem reinsten und homogensten Material. Dieser Wert kann etwas zu niedrig sein, weil anstatt eines einzelnen Krystalles ein krystallinisches Aggregat verwendet wurde und kleine Luftblasen zwischen den Körnchen wohl anwesend sein konnten.

In Pulverform waren die Körnchen gewöhnlich von unregelmäßiger Gestalt und mehr oder weniger intensiv gefärbt in orangefarbigen, roten und gelben Schattierungen. Pleochroismus ist feststellbar;  $\alpha=$  hellcadmiumgelb,  $\beta=$  cadmiumgelb,  $\gamma=$  orange. Absorption  $\gamma\gg\beta>\alpha$ . Die Brechungsindices wurden durch die Immersionsmethode bestimmt; angewandt wurden zu diesem Zweck Mischungen von Methylenjodid, Arsentribromid und Arsensulfid (Realgar). Infolge der Farbe des Minerals waren indessen die Erscheinungen, auf denen die Bestimmung der Brechungsexponenten bei dieser Methode beruht, weniger scharf wahrnehmbar als gewöhnlich und der wahrscheinliche Fehler ist daher entsprechend größer.

$$\alpha = 1,775 \pm 0,005$$
  
 $\beta = 1,815 \pm 0,005$   
 $\gamma = 1,825 \pm 0,005$ 

Die Doppelbrechung ist hoch und verursacht hohe Interferenzfarben, selbst bei verhältnismäßig dünnen Körnern. Durch direkte Bestimmung wurde  $\gamma-\alpha$  roh zu ungefähr 0,050 gefunden. Der optische Axenwinkel wurde gemessen mit dem Doppelschraubenmikrometerokular 1) an Schnitten, die nur eine optische Axe zeigten, und auch an solchen normal zur ersten Mittellinie. Für Natriumlicht wurde 2V zu  $50,5^{\circ}\pm 4^{\circ}$  oder 2E ungefähr  $100^{\circ}$  gefunden; für Lithiumrot ist 2V etwa  $56^{\circ}\pm 3^{\circ}$  oder 2E etwa  $115^{\circ}$ . Die Bestimmung im Lithiumlicht war viel weniger genügend und genau als die im Natriumlicht. Die Dispersion der optischen Axen ist sehr beträchtlich mit  $2V_{Li}>2V_{Na}$  und ihre Wirkung kommt in der Interferenzfigur deutlich zum Ausdruck. Das Aussehen der Interferenzfigur zeigt überdies bemerkenswerte gekreuzte Dispersion — so starke, daß in weißem Licht ein Schnitt senkrecht zu der ersten Mittellinie niemals ganz auslöscht, aber nahe der Auslöschungsstellung für Licht von irgend

<sup>4)</sup> Vgl. Amer. Journ. Sc. 1907, 24, 317-369; Tschermak's Mitt. 1908, 27, 293f. Ausz. diese Zeitschr. 49, 284.

einer Wellenlänge anormale Interferenzfarben in charakteristischer Tönung zeigt, besonders grün und orange. In einem Schnitt nahezu senkrecht zur ersten Mittellinie schließt die Lage der völligen Auslöschung für Natriumlicht einen Winkel von ungefähr  $8^{\circ}$  mit der für Lithiumlicht ein. Dieser Winkel  $\gamma_{Li} \cdot \gamma_{Na} = 8^{\circ}$  ist nur angenähert richtig und kann einem Fehler von mehreren Graden unterliegen entsprechend der Schwäche der benutzten Quelle für das Lithiumlicht und entsprechend dem Mangel an Schärfe in der Lage der totalen Auslöschung.

Die obigen optischen Angaben zeigen an, daß dieses Minerai aller Wahrscheinlichkeit nach dem monoklinen Krystallsystem angehört mit der optischen Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Zusammengefaßt sind die bestimmenden krystallographischen Charakteristika dieses Minerals folgende: Krystallsystem wahrscheinlich monoklin; Axenverhältnis unbekannt; Spaltbarkeit gering und wahrscheinlich nach  $\{040\}$ . Härte etwa 2,5; spez. Gewicht etwa 2,46. Farbe dunkel orangerot bis gelb; Glanz glasig bis schwach diamantartig. Pleochroimus erkennbar,  $\gamma =$  orange;  $\beta =$  cadmiumgelb;  $\alpha =$  hellcadmiumgelb. Absorption  $\gamma > \beta > \alpha$ . Brechungsindices  $\alpha = 4,775 \pm 0,005$ ;  $\beta = 4,845 \pm 0,005$ ;  $\gamma = 4,825 \pm 0,005$ . Doppelbrechung stark.  $2V_{Na} = 50,5^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ;  $2E_{Na}$  etwa  $400^{\circ}$ .  $2V_{Li} = 56^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ;  $2E_{Li} =$  etwa  $415^{\circ}$ . Dispersion gekreuzt und stark. Optischer Charakter negativ. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Im ganzen ist das Material homogen, verhältnismäßig frei von Einschlüssen und brauchbar zur chemischen Untersuchung. Hie und da wurde zwar fremdes Material beobachtet, aber in dem zur chemischen Analyse gewählten Material war es nicht in genügender Menge vorhanden um die chemischen Verhältnisse ernstlich verwirren zu können.

Pascoit schmilzt leicht unter Bildung einer tiefroten Flüssigkeit und ist leicht löslich in Wasser.

Anal---a des Pascoits

	Prozent:	MolVerhältnis
$V_2O_5$	64,6	3,18
$MoO_3$	0,3	_
CaC	12,6	2,00
$H_2O$ bei unter 100°	13,8	6,87
$H_2O$ bei über 100°	7,8	3,88
Unbest. u. Verlust	0,9	
Maga-	100,0	

Die Verhältnisse sind nicht so befriedigend wie man wünschen könnte. Die Werte nähern sich denen, die für die Formel  $Ca_2V_6O_{17}$ .  $11H_2O$  nötig sind mit theoretisch:  $V_2O_5 = 63.76$ ; CaO = 13.10;  $H_2O = 23.14$ . Ganz

neue Versuche haben gezeigt, daß bei Zimmertemperatur fast kein Wasserverlust stattfindet, bis der Feuchtigkeitsgehalt der Luft fast auf Null herabsinkt. Nach Entwässerung durch Phosphorpentoxyd ist die Farbe nicht mehr orange, sondern schmutzig gelb, nach Wiederaufnahme von Wasser aus feuchter Luft viel heller gelb, aber ohne die geringste Spur des ursprünglichen Orange.

Wie beim Hewettit und Metahewettit ist der Betrag des bei und unter 100° ausgetriebenen Wassers fast ebenso genau zu entfernen durch Aussetzen über konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur einen bis zwei Monate lang oder in einem Vakuum in sehr viel kürzerer Zeit. Über 100° beginnt weiterer Verlust, aber vollständig ist er erst bei einer Temperatur von vielleicht 300°. Bis jetzt wurden noch keine eingehenderen Versuche gemacht, um den Verlauf der Entwässerung bei Temperaturen über 100° zu verfolgen. Weitere Angaben sind nötig und werden gemacht werden, wenn sich Gelegenheit dazu bietet.

Die Beweisführung, die (S. 224—226) für den Hewettit und Metahewettit bezüglich ihrer chemischen Klassifikation gemacht wurde, paßt auch für den Pascoit. In diesem Falle, wenn nämlich die für die früheren Mineralien gemachten Annahmen gerechtfertigt sind, haben wir ein normales Calciumhexavanadat mit x Molekülen Wasser, wenigstens 11, als das Mineral gebildet wurde.

#### Gang der Analyse.

Die Methode der Analyse erfordert keinerlei besondere Erwähnung außer der Trennung und Bestimmung des Vanadins und Molybdäns. In der Regel dienten die zur Wasserbestimmung benutzten Proben auch für die anderen Bestandteile. Sie wurden in ein Glasrohr mit trockenem Salzsäuregas gebracht nach der Lösung in Salpetersäure und nach dem Austrocknen in einem Porzellanschiffchen auf einer heißen Platte. Die braunen Dämpfe wurden gesammelt in Behältern, die ein wenig Wasser enthielten. Zwei davon hintereinander waren genügend, aber ein dritter wurde einige Male benutzt, alle so verbunden, daß kein Zurücksteigen der Flüssigkeit möglich war, wenn der Gasstrom nachließ. Das Material im Schiffchen wird augenblicklich angegriffen, wenn die Säuredämpfe dazukommen, selbst ohne Nachhilfe durch Erwärmen, aber die Reaktion ist nicht vollständig in einer Operation, selbst dann nicht, wenn nach dem Aufhören der heftigen Einwirkung erwärmt wird. Es ist für gewöhnlich nötig das Schiffchen zu entfernen, den Inhalt wieder in Nitrate zu verwandeln und die Behandlung mit Salzsäuregas mehrere Male zu wiederholen sowie das Glasrohr zwischen jeder Operation auszuwaschen und zu trocknen.

Das Molyhdän ist weniger flüchtig als das Vanadin und wird nur, oder wenigstens größtenteils, ausgetrieben während der letzten Perioden

durch das Erhitzen. Wenn es in einiger Menge vorhanden ist, so verrät es sich durch einen weißen krystallinischen Beschlag in der Nähe des Schiffchens.

Der Inhalt der Behälter und des Rohres wurden schließlich mit Schwefelsäure in einer Porzellanschale bis zum Auftreten weißer Dämpfe eingedampft. Nach der Verdünnung wurde die tiefblaue Lösung in eine Flasche übertragen, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und erhitzt, während das Gas noch durchzog. Dann wurde die Flasche verkorkt und über Nacht stehen gelassen und hierauf filtriert. Das Molybdänsulfid wurde durch Erbitzen an der Luft in Oxyd umgewandelt.

Das Filtrat wurde in einem Kolben zum Kochen erhitzt und solange ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis der Schwefelwasserstoff gänzlich vertrieben war, dann in einem Kolben bei 70-80° mit Permanganat titriert. Das Vanadin wurde nochmals reduziert, diesmal mit schwefeliger Säure, die dann durch Kochen und Durchleiten eines Kohlensäurestromes vertrieben wurde, und das Vanadin wurde von neuem titriert. Nötigenfalls wurde die Operation der Oxydation und Reduktion wiederholt. Die Werte, die wir nach der Wiederholung der Reduktion mit schwefeliger Säure erhielten, stimmten gut, waren aber stets etwas geringer als bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff. Die Differenz ist zweifellos bedingt durch die Anwesenheit von ein wenig Schwefel in dem einen Fall, der aus dem Schwefelwasserstoff herstammt und bei der hohen Temperatur oxydiert wird, wobei er Permanganat verbraucht. Wenn das Molybdänsulfid durch Papier anstatt durch einen Goochtiegel filtriert wurde, wird auch Permanganat verbraucht um die aus dem Papier herstammenden organischen Bestandteile zu oxydieren.

#### Zusammenfassung.

Es wurden zwei verschiedene Calciumvanadate beschrieben, die einander sehr ähnlich sind und die gleiche Zusammensetzung haben —  $CaO.3\,V_2O_5.9\,H_2O$  — wenn sie bei Zimmertemperatur ihren maximalen Wassergehalt besitzen. Eines derselben — Hewettit — findet sich in Minasragra in Peru und wurde in einem einzigen Stück in dem Paradox Valley in Colorado beobachtet. Das andere, Metahewettit, kommt an zahlreichen Stellen im westlichen Colorado und im östlichen Utah vor. Beide Mineralien sind wenig wasserlöslich.

Ein drittes Cal'iumvanadat — Pascoit  $(2 CaO.3 V_2O_5.14 (?) H_2O)$  — wurde ebenfalls beschrieben. Dieses findet sich mit Hewettit in Minasragra. Es ist sehr wasserlöslich.

Das erste und das zweite Mineral werden betrachtet als Hydrohexavanadate —  $CaH_2V_6O_{17}.8H_2O$  —, das dritte als ein normales Hexavanadat,  $Ca_2V_6O_{17}.11(?)H_2O$ .

Die spezifischen Unterscheidungsmerkmale des Hewettits und Metahewettits sind im einzelnen auseinandergesetzt. Beide Mineralien sind so empfindlich für Änderungen der Luftfeuchtigkeit, daß ihr Wassergehalt innerhalb weiter Grenzen in den verschiedenen Jahreszeiten schwankt. Die Entfernung des ganzen oder fast ganzen Wassergehaltes ist nicht verbunden mit einer Zerstörung der Krystallstruktur und bis diese eintritt, wird das Wasser ganz oder großenteils wieder aufgenommen, wenn die Gelegenheit dazu geboten ist.

Mit Nachdruck wurde darauf hingewiesen, wie wichtig es ist, alle Mineralien, die sich in dieser Weise verhalten, zu einem definitiven maximalen Wassergehalt zu bringen, bevor man sie analysiert, und sorgfältig den Verlauf der Entwässerung unter vorgeschriebenen Bedingungen zu verfolgen. Detaillierte Angaben wurden gegeben für solche Untersuchungen und um mehrere Fehlerquellen vermeiden zu können.

Auch auf zwei konstante Begleiter des Metahewettits wurde die Aufmerksamkeit hingelenkt. Einer von diesen, der auch einen Bestandteil des Carnotiterzes bildet, ist ein graues Hydrosilikat von Aluminium, dreiwertigem Vanadin und Kalium. Der andere ist das elementare Selen, dessen Existenz als Mineral zum erstenmal nachgewiesen erscheint.

#### Anerkennungen.

Zu Danke sind wir vor allem Herrn D. Foster Hewett verpflichtet für die Überlassung des peruanischen Materials und den Herren T. V. F. Curran, R. H. Mc Millen und A. G. Mc Naughton, auch den Herren Frank L. Hess und Dr. W. T. Schaller vom U. S. Geological Survey, für nordamerikanisches Material und für wertvolle Information. Dr. Wm. Blum und Herr E. C. Mc Kelvy vom Bureau of Standards unterstützten uns bei der Herstellung der Thermostaten und des elektrischen Ofens, der für die Wasserbestimmungen benutzt wurde.

Bureau of Standards and Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution, Washington, April 1914.

### XV. Die Krystallgestalt der Verbindung H<sub>10</sub>Tl<sub>2</sub>B<sub>12</sub>O<sub>24</sub>.

Von

#### Rudolf Scharizer in Graz.

(Mit 5 Textfiguren.)

Die Verbindung  $H_{10}Tl_2B_{12}O_{24}$  wurde von Herrn Dr. Hans Buchtala, Privatdozent für medizinische Chemie, im Laboratorium des Herrn Hofrates Professor K. Hoffmann in Graz auf folgende Weise hergestellt<sup>1</sup>). Eine kochende Lösung von Thalliumkarbonat wird solange mit Borsäure versetzt, bis sie sauer reagiert, dann noch 10 Minuten weiter gekocht und hierauf zum Krystallisieren hingestellt.«

Fig. 1.

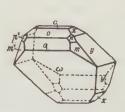


Fig. 2.

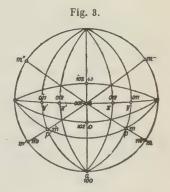
Die Krystalle, die mir zur krystallographischen Untersuchung übergeben worden waren, waren zu Krusten innig verwachsen und daher nur teilweise von Krystallslächen begrenzt. Sie zeigten fast ausschließlich den in Fig. 4 abgebildeten Habitus, nur mit dem Unterschied, daß manchmal die Flächen c ganz verschwinden und die Flächen x sich unmittelbar berühren. Nur an zwei Krystallen konnte ich einen Habitus beobachten, wie er in Fig. 2 dargestellt ist.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (Neue Folge) 4913, 88, 776.

Schon die orientierenden Messungen ließen erkennen, daß die Krystalle vom ersterwähnten Habitus Zwillinge seien, während die anderen einfache Krystalle darstellen. Diese Erkenntnis wurde später noch darauf gestützt,

daß auf Spaltblättchen nach c einspringende Winkel beobachtet werden konnten, deren Kante parallel zu a verlief. Da ich die Fläche a als {100} annahm, so stellen diese Krystalle Zwillinge nach dieser Fläche dar. Manchmal sind auch zwei solcher Zwillingskrystalle so miteinander verwachsen, daß deren Symmetrieebenen anscheinend aufeinander senkrecht stehen.

Die Ausbildung der Krystalle war keine gute. Die meisten Flächen ergaben mehrfache Signale. Sichergestellt wurden die Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $o\{102\}$ ,  $x\{012\}$ ,



 $y\{011\}$ ,  $m\{110\}$  und  $p\{111\}$ . An den einfachen Krystallen trat noch die Form  $\omega\{102\}$  hinzu, nach welcher dieselben stets tafelartig entwickelt waren. Fig. 3 gibt ein stereographisches Bild der Flächenverteilung am einfachen Krystall.

Unter Annahme der Monosymmetrie und unter Zugrundelegung der Winkel:

$$a:c = (100):(001) = 85^{\circ}35',$$
  
 $p:p' = (111):(171) = 99^{\circ}34'$ 

und

$$a:o = (100): (102) = 55^{\circ} 8'$$

berechnen sich die krystallographischen Konstanten zu:

$$a:b:c=1,5827:1:1,9546;$$
  $\eta=94^{\circ}25'.$ 

In nachstehender Tabelle sind die aus diesem Axenverhältnis berechneten Winkelwerte mit den am besten Krystall beobachteten zusammengestellt.

		Berechnet	Beobachtet	Beob.—Rech.
a:c	(100): (001)	85° 35′ *	85° 37′	+ 2'
a:0	(400): (402)	55 8	55 8	士 0
c:0	(004): (402)	30 27	_	_
a: m	(400): (440)	57 42	57 30	12
a:m'	(400): (410)	57 42	57 84	— 8
m: m"	(110): (110)	64 36	_	_
a:p	(400): (444)	59 4	59 2	- 2
a:p'	(400): (411)	59 4	59 8	+ 4
p: m	(444): (440)	23 3	23 5	+ 2
p':m'	(444): (470)	23 3	22 30	— 83

		Berechnet	Beobachtet	Beob.—Rech.
p:0	(444): (402)	52° 8'	52° 7′	+ 2'
p': 0	(144): (102)	52 5	52 2	- 3
p:c	(444):(004)	64 85		_
p':p	(414): (444)	99 34	99 34	± 0
m:o	(110): (102)	72 48	72 40	— 3
m':o	(470): (402)	72 43	74 24	49
m:y	(440); (041)	39 84	40 28	49
m: x	(440): (042)	54 45	54 25	20
p:y	(444): (044)	28 55	28 54	4
p':y'	(474): (074)	28 55	28 59	+ 4
p:x	(444): (042)	32 51	32 39	12
o: y	(402): (014)	66 59	66 6	53
0:20	(102): (012)	54 54	52 30	+ 39
a:x	(100): (012)	86 50	86 54	+ 4
x:y	(012): (011)	18 36	46 47	- 4°49
oc: oc	(012): (012)	6 20	5 52	28'
y: y	(014): (014)	4 2	3 55	- 7
0:0	(004): (004)	8 50	8 54*	+ 4
0:0	(004): (004)	8 50	8 26	24

\* An Spaltflächen gemessen.

Die Kolumne »Beobachtung—Rechnung« zeigt nun, daß die gemachten Voraussetzungen bezüglich der Flächen a, c, o, m, p und p' gute Übereinstimmung geben, daß aber die Abweichungen bei den auf x und y Bezug habenden Werten ziemlich groß sind, soweit sie nicht durch a gehende Zonen betreffen. Besonders auffallend ist die Differenz beim Winkel x:y. Daß hier kein Beobachtungsfehler vorliegt, beweist der Umstand, daß Beobachtung und Rechnung besser stimmen, wenn man die Winkel cx und cy aus den beobachteten Werten  $ox = 52^{\circ} 30'$  und  $oy = 66^{\circ} 6'$ , sowie  $co = 30^{\circ} 27'$  berechnet. Man erhält dann

$$cx = 45^{\circ}$$
 5' soll sein 44°14',  
 $cy = 61$  58  $\Rightarrow$  62 50  
 $xy = 16^{\circ}$  53' beobachtet 16°47'.

Die Flächen x und y müssen daher als influenzierte Flächen angesehen werden. Sie sind beide um 54' bzw. 52' gegeneinander von der normalen Lage abgerückt<sup>1</sup>).

<sup>4)</sup> Wollte man aus dem Winkel (012): (v14) =  $16^{\circ}47'$  und den Indices l=1, l'=2 nach der Formel  $\frac{\cot cx}{\cot cy} = \frac{2}{4}$ , worin  $cy=cx+16^{\circ}47'$  gesetzt werden kann, cx berechnen, so ergibt sich  $\cot cx = \frac{\cot 46^{\circ}47'}{2} \pm \sqrt{\frac{\cot 246^{\circ}47'-8}{4}}$  für cx der Wert  $51^{\circ}35'$  und  $cy=68^{\circ}22'$  oder für  $by=21^{\circ}38'$  und  $bx=38^{\circ}25'$ , welche Werte aber den beobachteten Zonenverbänden widersprechen.

Auf der Spaltfläche (100) ist der Austritt beider optischer Axen zu beobachten. Die Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene, die Mittellinie ist positiv und der Axenwinkel wurde mittels der Schwarzmann'schen Axenwinkelskala zu 27° 30′ bestimmt. Die Dispersion der optischen Axen ist  $\varrho < v$ .

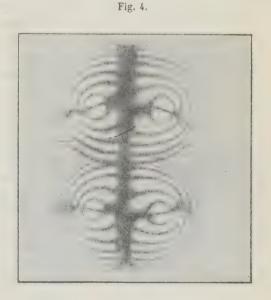
Durch die natürliche Fläche a sind selten ungestörte Axenbilder zu beobachten. Einmal beobachtete ich das in Fig. 4 abgebildete Axenbild. Bezeichnet man die beiden oberen Axenpunkte mit a und b, die beiden unteren mit e und d, so ist der wieder mit der Schwarzmann'schen Skala ermittelte Abstand

$$a:b=26^{\circ}, \quad b:d=34^{\circ}, \quad a:d=43^{\circ}.$$

Dieses Zwillingsaxenbild scheint dadurch erklärt werden zu können, daß zur Zwillingsbildung nach {100} noch eine Durchkreuzung hinzutritt. Aus

obigen Winkelwerten würde sich die scheinbare Neigung der spitzen Bisektrix zur Normalen auf (100) zu 17° ergeben.

Da nach (010) keine Spaltung besteht, konnte die Auslöschungsschiefe auf dieser Fläche nicht bestimmt werden. An einem zufällig erhaltenen Blättchen, das Felderteilung zeigte, wurden Auslöschungen zur Zwillingskante von 43° 5′ und 7°26′ gemessen. Diese Ungleichheit der Winkelwerte rechts und links von der Zwillingskante ist sicherlich nur die Folge des Umstandes,



daß dieses Blättchen nicht vollkommen parallel zu (010) war.

Auf der Spaltsläche nach c, sowie auf den natürlichen c-Flächen konnten keine merklichen Abweichungen von der Parallelität der Schwingungsrichtungen parallel und senkrecht zur Symmetrieebene

beobachtet werden.

Auf {100} zeigten einzelne Krystalle Ätzfiguren von nebenanstehender Gestalt (Fig. 5). Auch diese stehen mit der angenommenen Monosymmetrie im Einklang.

Fig. 5.



#### Bemerkung über die Konstitution der Thalliumborate.

Herr Dr. Hans Buchtala schreibt in seiner eingangs genannten Arbeit die chemische Formel der untersuchten Verbindung:  $Tl_2B_{12}O_{19} + 5$  aq. In einem Gespräch über diesen Gegenstand begründete Dr. Buchtala diese Schreibweise damit, daß das Wasser aus dieser Verbindung schon bei  $450^{\circ}$  entweiche.

Die Temperatur, bei welcher Wasser von einer Verbindung abgespalten wird, ist keineswegs ein zuverlässiges Kriterium dafür, ob Krystall- bzw. Konstitutionswasser vorliegt. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die Verbindung  $Cu[HO]_2$  ihr gesamtes Wasser, das doch zweifellos Konstitutionswasser ist, schon bei  $77^{\circ}$  verliert, daß anderseits der Voltait, wie Tschermak und ich nachgewiesen haben, sein Wasser erst bei  $200^{\circ}$  abzugeben anfängt und daß es schwer ist, auf Grund unserer heutigen Anschauungen über die Bindung der Atome im Molekül, dieses erst bei so hohen Temperaturen entweichende Wasser als Konstitutionswasser zu deuten.

Auch von der Borsäure  $[H_3BO_3]$  ist bekannt, daß sie bei 70° Wasser, also wiederum typisches Konstitutionswasser, abzugeben beginnt und sich bei 100° in die Metaborsäure  $[HBO_2]$  umwandelt. Über die Temperatur, bei welcher die Metaborsäure ihr Wasser verliert, fand ich in der Literatur keine Angabe.

Ich halte die Annahme, daß das Wasser der untersuchten Verbindung in seiner Gänze noch Konstitutionswasser sei, für mehr als wahrscheinlich, zumal dadurch diese Verbindung den Charakter eines sauren Salzes einer hochmolekularen Metaborsäure annimmt. Ich schrieb daher die Formel  $Tl_2H_{10}B_{12}O_{24}$ . Eine Strukturformel dieser Verbindung läßt sich nur bei Annahme einer ringförmigen Bindung analog dem Benzolring aufstellen. Sie würde für die halbe Formel lauten:

Dr. Buchtala hat noch andere Thalliumborate hergestellt, so

$$\begin{array}{l} Tl_2B_2O_4 \ + \ 4 \ \mathrm{aq}. \\ Tl_2B_4O_7 \ + \ 2 \ \mathrm{aq}. \\ Tl_2B_6O_{10} \ + \ 3 \ \mathrm{aq}. \\ Tl_2B_8O_{13} \ + \ 4 \ \mathrm{aq}. \end{array}$$

Jede nachfolgende Verbindung unterscheidet sich von der vorhergehenden durch ein Plus von  $B_2\mathcal{O}_3+aq$ . Dies ist ein Verhalten, wie man es bei den homologen Reihen der organischen Verbindungen zu sehen gewohnt ist, und wenn man auch hier das Wasser als Konstitutionswasser ansieht, so könnte man wie bei den homologen Reihen für obige vier Salze eine gemeinsame allgemeine Formel:

$$Tl_2O[HBO_2]_{2n}$$

aufstellen.

Die homologen Reihen der organischen Chemie haben aber sehr oft eine kettenartige Bindung, und solche Kettenformeln würden auch sehr einfach der Konstitution der oben genannten Salze gerecht werden.

$$Tl_{2}[HBO_{2}]_{2} = Tl-O-B-O-B-O-Tl$$

$$HO HO HO HO HO$$

$$Tl_{2}[HBO_{2}]_{4} = Tl-O-B-O-B-O-B-O-B-O-Tl$$

$$HO HO HO HO HO HO HO$$

$$Tl_{2}[HBO_{2}]_{6} = Tl-O-B-O-B-O-B-O-B-O-B-O-B-O-Tl$$

$$HO HO HO HO HO HO HO HO HO$$

$$Tl_{2}[HBO_{2}]_{8} = Tl-O-B-O-B-O-B-O-B-O-B-O-B-O-B-O-Tl$$

Dadurch soll aber keineswegs der Anschein erweckt werden, als ob ich alles Wasser in den bekannten Boraten nur als Konstitutionswasser angesehen wissen wollte. Der gewöhnliche Borax enthält zweifellos Krystallwasser. Eine andere Frage aber wäre es, ob auch der sogenannte oktaëdrische Borax, der sich aus Boraxlösungen bei 70° abscheidet, noch solches enthält und nicht als das saure Salz der Orthoborsäure aufzufassen ist, denn  $Na_2B_4O_{17} + 5$  aq. =  $Na_2H_{10}B_4O_{12} = NaH_{5}[BO_{3}]_2$ .

Nachtrag. An Spaltblättchen nach {004} und {100} wurden nach der Immersionsmethode

$$n_p = 1,496, \quad n_m = 1,502 \quad \text{und} \quad n_g = 1,568$$

bestimmt. Daraus berechnet sich VV zu  $16^{\circ}44'$  und EE zu  $25^{\circ}33'$ , was mit der Beobachtung ziemlich gut übereinstimmt. Für den Winkel bc an  $f\{010\}$  ergibt sich aus der beobachteten Neigung der positiven Mittellinie zu Normale auf  $\{100\} = 17^{\circ}$  und  $n_m$  der Wert von  $11^{\circ}12'$ , der dem Mittelwert aus den beobachteten Auslöschungsschiefen  $(13^{\circ}5'$  und  $7^{\circ}26')$  sehr nahe kommt.

Mineralog.-petrog. Institut der Universität Graz am 30. März 1914.

## XVI. Die chemische Zusammensetzung der Skapolithe.

Von

L. M. Borgström in Helsingfors.

(Mit 2 Textfiguren.)

Bei einer Durchmusterung der Analysen finnländischer Skapolithe beobachtete ich, daß die Mehrzahl derselben für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO Prozentzahlen ergibt, die im Verhältnis zum SiO2-Gehalt niedriger sind als die Zahlen, die sich aus den jetzt allgemein angenommenen Formeln dieser Mineralien berechnen lassen. Da dasselbe Verhältnis unter den anderen Skapolithanalysen verbreitet ist, wurde ich auf den Gedanken geführt, daß die Skapolithe als konstitutiven Bestandteil Kohlensäure enthalten. Mehrzahl der Skapolithanalysen der Literatur zeigt allerdings keinen Gehalt an CO2, aber sehr viele enthalten auch keine Bestimmung von Cl, das jedoch nach den herrschenden Theorien vorhanden sein muß, und eine große Zahl der Skapolithanalysen ergibt Analysensummen bedeutend unter 100 %. Der Gehalt an CO2, der in Skapolithen von verschiedenen Fundorten konstatiert worden ist, hat schon früh die Frage auftauchen lassen, ob nicht die Kohlensäure zu den Konstituenten der Skapolithe gehört. So hat Hermann1) im Jahre 1851 die Überzeugung ausgesprochen, daß in den Skapolithen die Kieselsäure teilweise durch Orthokohlensäure vertreten sein kann. Sowohl Tschermak2) wie Hintze3) und später Himmelbauer 4) haben die Vermutung geäußert, es seien in der Skapolithgruppe auch kohlensäurehaltige Glieder vorhanden, wahrscheinlich jedoch ohne zu ahnen, daß solche hier eine dermaßen große Rolle spielen, wie es nach vorliegender Untersuchung der Fall zu sein scheint.

Von mir gemachte Bestimmungen der Kohlensäure in Mejonit vom Vesuv und von einigen anderen Fundorten, von welchen mir tadelloses Material zur Verfügung stand, ergaben einen  $CO_2$ -Gehalt von 1.20-4.7%.

<sup>4)</sup> Hermann, Erdm. Journ. 1851, 54, 440.

<sup>2)</sup> Tschermak. Sitzungsber. d. Akad. Wien 1883, 88. 1149; Ausz. diese Zeitschr. 10, 442.

<sup>3)</sup> Hintze, Handb d. Mineralogie 4897, 2, 4558.

<sup>4)</sup> Himmelbauer, Suzungsber, d. Akad. Wien 1010, 109, A. 448. Ausz. diese Zeitschr. 53, 90.

Einige von diesen Bestimmungen wurden in der bei Gesteinsanalysen üblichen Weise durch Erwärmen des Mineralpulvers mit Salzsäure und Auffangen des ausgetriebenen CO2-Gases ausgeführt. Nach dieser Methode geht die Aufschließung der Skapolithe sehr langsam vor sich und scheint sogar oft unvollständig zu sein. Ein Zusatz von einigen Kubikzentimetern Fluorwasserstoffsäure zum Säuregemisch leistet ausgezeichnete Hilfe. Durch besondere Proben wurde konstatiert, daß auf diese Weise die verschiedenen Skapolithmischungen sich schnell und vollständig in der Säuremischung auflösen und daß die Fluorwasserstoffsäure keine anderen Störungen hervorruft als daß die gläsernen Gefäße etwas angegriffen werden. Um das Verhältnis von CO2 zu Cl und SO3 in den analysierten Skapolithen zu untersuchen, wurden diese Bestandteile nach Aufschließung mit Soda bestimmt. Die Resultate dieser Analysen 1) sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt, wo auch die entsprechenden Zahlen aus Sperry's2) Analysen des Skapolithes von Grasse Lake und Pierrepont zum Vergleich aufgenommen wurden. Unter » CO2-berechnet« sind in der letzten Kolumne die CO2-Prozente angeführt, die sich aus dem Gehalte an Cl und SO3 berechnen lassen gemäß der Annahme, daß diese Skapolithe aus den drei Verbindungen Na Cl. 3 Na AlSi<sub>3</sub> O<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. 3 Na AlSi<sub>3</sub> O<sub>8</sub> und Ca CO<sub>3</sub>. Ca Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub> zusammengesetzt sind. Die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten CO2-Werte ist augenscheinlich und deutet darauf hin, daß in den Skapolithen CO2, Cl und SiO3 eine gleichwertige Stellung einnehmen.

Gehalt e	iniger	Skapolithe	an	Cl;	$SO_3$	und	$CO_2$ .
----------	--------	------------	----	-----	--------	-----	----------

	-			_
Fundort	Cl	$SO_3$	$CO_2$	$CO_2 = berechnet$
Ersby Pargas	0,03	0,00	4,74	4,66
Vesuv	0,22	10,27	4,07	4,31
Grasse Lake 2)	0,68	10,25	4,33	3,8
Stansvik	0,44	1,35	3,21	3,48
Laurinkari	0,72	1,41	3,12	3,13
Pierrepont <sup>2</sup> )	2,14	1,34	2,15	1,60
Haliburton	2,32	0,98	1,59	1,55
Enterprise	2,29	0,23	1,33	1,93

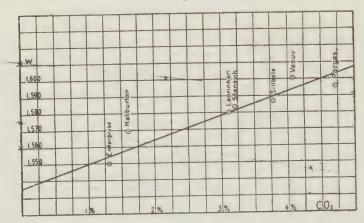
Um zu entscheiden, ob die Kohlensäure wirklich zur Skapolithsubstanz gehört und nicht etwa von Verwitterungsprodukten oder anderen Einschlüssen herrührt, worüber eigentlich schon das makroskopisch wie mikroskopisch homogene Aussehen des Materials genügend aufklärt, wurden die Brechungsexponenten der analysierten Skapolithe bestimmt. Die Bestimmungen wurden an Prismen nach der Minimalablenkungsmethode mit Na-Licht ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

<sup>4)</sup> Die vollständigen Analysen S. 254 u. 255.

<sup>2)</sup> E. S. Sperry in Dana, Mineralogy 4892, 20.

Fundort	$CO_{2}\%$	w	8	ω — ε
Ersby Pargas	4,74	1,5954	4,5569	0,0385
Vesuv	4,07	4,6066	1,5711	0,0355
Sillböle	3,78	1,5865	1,5585	0,0280
Stansvik	3,21	1,5841	4,5543	0,0298
Laurinkari	3,12	4,5804	1,5529	0,0275
Haliburton	1,59	1,5694	1,5500	0,0194
Enterprise	1,33	1,5502	4,5424	0,0478
	/	•		

Fig. 1.

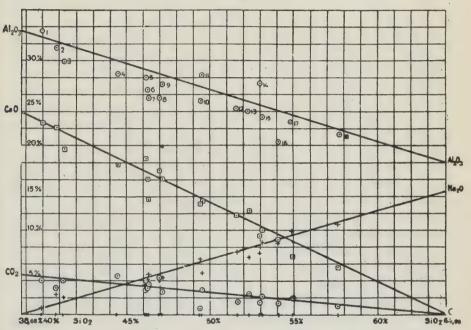


Aus vorstehender Tabelle geht mit gewünschter Deutlichkeit hervor, daß die Variation des Kohlensäuregehaltes mit einer entsprechenden Veränderung der Brechungsexponenten und der Doppelbrechung verbunden ist. Die diagrammatische Darstellung in Fig. 1 zeigt noch prägnanter, daß die Änderung des Brechungsindex des ordinären Strahles in den meisten Fällen sehr nahe proportional der Änderung des Kohlensäuregehaltes ist. Da durch die grundlegenden Arbeiten von Tschermak und Lacroix 1) und durch Himmelbauer's schöne Untersuchungen der Skapolithgruppe bekannt ist, daß der Brechungsindex hier zusammen mit dem Gehalt an Kalkskapolith, Mejonit, steigt, beweist der jetzt gefundene Parallelismus des Kohlensäuregehaltes und des Brechungsindex, daß die Kohlensäure hauptsächlich mit dem kalkführenden Anteil verbunden ist. Da diese Schlußfolgerung von großer Bedeutung für eine richtige Auffassung der chemischen Zusammensetzung der Skapolithe ist und da ich ermitteln wollte, in welchem Maße diese allgemeine Gesetzmäßigkeit im Detail zu verfolgen ist, entschloß ich mich, einige vollständige Skapolithanalysen auszuführen. Für die Analysen wurden die von Hillebrand<sup>2</sup>) empfohlenen Methoden gewählt

<sup>4)</sup> Lacroix, Bull. Soc. Min. Paris 1889, 12, 83; Ausz. diese Zeitschr. 20, 290. 2) Hillebrand, U. S. Geol. Survey, Bull. No. 422; Analyse der Silikat- und Kerbonatgesteine, Leipzig 1910.

bei sorgfältiger Beachtung der doppelten Niederschläge und Prüfung der gewogenen Substanzen auf Reinheit. In diesen Analysen war die Variation des Gehaltes an Kohlensäure mit einer entsprechenden Variation des CaO und der übrigen Bestandteile verbunden, und alle diese Veränderungen lassen sich in ihren Hauptzügen berechnen, wenn man annimmt, daß die Skapolithe eine Mischungsreihe darstellen, deren Endglieder die Verbindungen

Fig. 2.



Die Analysen des Diagrammes Fig. 2: 4. Vesuv, Lemberg, Zeitschr. d. deutsch. Geol. Ges. 4876, 28, 582. 2. Mejonit, Vesuv, Gmelin. 3. Mejonit, Vesuv, Borgström. 4. Ersby, Pargas, Borgström. 5. Rossie, N. Y., Sipöcz. 6. Laurinkari, Borgström. 7. Tytari, Lojo, Slavski. 8. Grasse Lake, N. Y., Sperry. 9. Boxborough, Becke. 40. Malsjö, v. Rath. 44. Hesselkulla, Hermann. 42. Haliburton, Ont., Borgström. 43. French Creek, Pa., Genth. 44. Gulsjö, Hermann. 45. Pierrepont, N. Y., Sperry. 46. Enterprise, Ont., Borgström. 47. Aarvold, Dittrich. 48. Macomb, N. Y., Sperry. Vgl. Zitate S. 248 dieses Aufsatzes.

 $CaCO_3$ . 3  $CaAl_2Si_2O_8$  und NaCl. 3  $NaAlSi_3O_8$  sind. Fig. 2 ist eine Zusammenstellung dieser Analysen mit den anderen Skapolithanalysen, welche einen beträchtlichen Gehalt an Kohlensäure aufweisen (vgl. S. 246 und 254). Die  $SiO_2$ -Prozente sind als Abszissen aufgetragen, die Prozente der anderen Bestandteile als Ordinaten. Die Linien in der Figur bezeichnen die nach obengenannter Annahme berechneten Prozentzahlen. Beim Betrachten der Figur sieht man sofort, daß die gefundenen  $CO_2$ -Werte ebensogut mit den theoretischen übereinstimmen wie die Analysenzahlen der übrigen Bestandteile.

Obige Berechnung geht von den hypothetischen Endgliedern NaCl. 3 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Marialit, und CaCO<sub>3</sub>.3 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus, welchen letzteren ich Karbonatmejonit nennen will. Diese Hypothese weicht also von denjenigen ab, zu welchen sich jetzt die meisten Mineralogen bekennen und laut welchen die Skapolithe Mischungen von NaCl. 3NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit CaO. 3 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Mejonit, sind. (Um Verwechslungen vorzubeugen will ich CaO.3 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in dieser Abhandlung Oxydmejonit nennen.) Die herrschende Theorie stützt sich auf die Resultate von Tschermak's klassischen Untersuchungen der Mischungsgezetze der Skapolithe. Ein Vergleich der SiO2-, Al2O3-, CaOund Na<sub>2</sub>O-Werte der 30 Analysen, die Tschermak in seinen Abhandlungen als zuverlässig anführt, nachdem er u. a. alle Analysen, die größere Mengen CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O, welche er Verwitterungsprodukten oder anderen Verunreinigungen zuschreibt, oder einen entsprechend großen Glühverlust aufweisen, ausgemustert hatte, zeigt, daß sehr viele dieser Analysen ebensogut oder besser mit der neuen Hypothese als mit der jetzt herrschenden übereinstimmen.

Es scheint mir angebracht zu sein, hier Tschermak's Zusammenstellung (in extenso) wiederzugeben, da er sich auf sie stützte bei der Aufstellung der Oxydmejonitformel, und da sie uns die beste Vorstellung gibt von den Voraussetzungen, die es ihm möglich machten, seine fruchtbare Theorie, daß die Skapolithe eine mit den Plagioklasen verwandte Serie isomorpher Mischungen seien, zu prüfen und zu bestätigen.

In dieser Zusammenstellung sind die Analysen nach steigendem Gehalt an  $SiO_2$  geordnet. Neben den von Tschermak berechneten Mischungen wurden unter  $\alpha$  Zahlen gegeben, die nach der neuen Hypothese berechnet sind und Mischungen darstellen, deren  $SiO_2$ -Prozente mit Tschermak's kalkulierten Analysen übereinstimmen. Da die Bestimmungen von  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und CaO wohl den übrigen an Zuverlässigkeit überlegen sind, sind die Analysenzahlen für diese Bestandteile bei einem Vergleich in erster Linie zu beachten.

Zusammenstellung von Skapolithanalysen nach Tschermak.

		0	A.				
	Me	a	4.	2.	$Me_{11}Ma$	a	3.
$SiO_2$	40,34	40,30	40,53	42,07	42,18	42,15	42,55
$Al_2O_3$	34,60	31,85	33,72	31,71	33,31	30,65	30,89
$Fe_2O_3$			0,18			Millerine	0,41
CaO	25,09	22,50	24,24	22,43	23,09	20,55	21,41
MgO	-	_	-	-			0,83
$Na_2O$		0,80	1,81	0,45	1,16	2,10	1,25
$K_2O$			1,01	0,34	-		0,93
Cl	_	0,20		_	0,33	0,65	Mercania
CO <sub>2</sub>		4,40		-		4,05	
Glühverlust		-		0,31			0,19
	100,00	100,05	99,48	97,28	100,07	100,15	98,46

0,74

99,36

4,20

99,65

0,69

100,38

98,12

CO2

Glühverlust

0,77

99,90

2,50

99.35

2,60

100,40

<sup>1)</sup> Wasser.

	47.	19.	MeMa	а	48.	23.
SiO <sub>2</sub>	50,29	50,91	51,73	54,73	52,11	52,25
$Al_2O_3$	27,39	25,81	26,65	25,40	27,60	23,97
$Fe_2O_3$		0,75	anner .	dispersioning.	0,55	
Ca O	13,58	13,34	12,88	44,55	13,53	9,86
MgO	- Challenger	0,58				0,78
Na <sub>2</sub> O	5,92	7,09	7,13	7,60	3,86	8,70
$K_2O$	0,17	0,85	-	_	3,00	4,73
Cl		_	2,04	2,30	_	-
$CO_2$	***************************************	_	_	2,35		distances
Glühverlust		0,44			0,73	1,20
	97,30	99,74	100,46	100,63	98,38	98,49
	20.	24.	Me <sub>5</sub> Ma <sub>7</sub>	a	24.	28.
SiO <sub>2</sub>	52,44	52,65	53,72	53,72	54,70	54,86
$Al_2O_3$	25,56	25,32	25,29	24,00	23,80	22,45
$Fe_2O_3$	0,39	0,44			_	0,49
CaO	12,44	11,30	10,78	9,70	8,77	9,09
MgO	_	0,23			0,22	
$Na_2O$	6,53	6,64	8,36	8,80	9,83	8,36
$K_2O$	0,79	1,58	_	_	2,14	1,13
Ci	1,70	2,14	2,39	2,50		2,41
$CO_2$	0,44	0,442)	_	4,90	, comme min	0,80 2)
Glühverlust	0,64 1)	0,42 1)		_	0,43	0,86 1)
	101,21	100,53	100,54	100,62	99,59	100,45
	25.	Ме <b>М</b> а <sub>2</sub>	a	29.	27.	26.
SiO <sub>2</sub>	55,5	55,70	55,70	56,00	56,04	56,22
$Al_2O_3$	24,8	23,94	22,85	22,45	23,92	23,05
$Fe_2O_2$	~~,0	40,01	44,00	1,04 3)	1,144)	
CaO	9,0	8,67	7,85	7,79	9,28	9,44
MgO				0,36	0,20	J, ##
Na <sub>2</sub> O	9,4	9,59	9,90	10,07	8,66	7,68
$K_2O$	0,7	-,00		0,46	1,27	0,90
Cl		2,75	2,80		-,~.	
CO <sub>2</sub>		-,10	1,55	_		-
Glühverlust				4,04	-	2,44
	00.1	100.00	400.00		100.04	
	99,4	100,62	100,65	99,36	100,65	99,70

<sup>4)</sup> Wasser.

<sup>3)</sup> Außerdem 0,18 MnO.

<sup>2)</sup> SO<sub>3</sub>.

<sup>4)</sup> Außerdem 0,14 MnO.

0	A	E
Z	4	IJ

	$MeMa_3$	$\alpha$	$MeMa_4$	a	30.	Ма
$SiO_2$	57,71	57,71	59,73	59,73	62,28	63,83
$Al_2O_3$	22,52	21,65	21,11	20,50	21,68	18,26
$Fe_2O_3$	_				-	_
CaO	6,53	6,0	4,37	4,05	4,60	
MgO			-	distribution (	0,30	
$Na_2O$	10,84	44,05	12,10	12,20	9,34	14,66
$K_2O$	-	_			4,44	<del></del> :
Cl.	3,40	3,15	3,47	3,50		4,20
$CO_2$		1,15	-	0,80		_
Glühverlust	_		***************************************	_		-
	100,70	100,71	100,78	100,78	99,30 1)	100,95

1. Mejonit vom Vesuv nach Stromeyer. - 2. Nach Wolff. -3. Nach v. Rath. - 4. Nach Neminar. - 5. Ersbyit von Ersby in Pargas, v. Rath. — 6. Skapolith von Pargas, Wolff. — 7. Mejonit von Laach, v. Rath. - 8. Skapolith von Pargas, v. Rath. - 9. Skapolith von Bucks Cty, Penn., Leeds. - 10. Skapolith von Bolton, Petersen. - 11. Skapolith von Ersby, Hartwall und Hedbeeg. - 12. Skapolith von Bolton, Wolff. - 43. Passauit von Obernzell, Schafhäutl. -14. Ekebeegit von Hesselkulla, Wolff. - 15. Skapolith von Malsjö, Wolff. - 46. Derselbe, v. Rath. - 47. Passauit von Obernzell, v. Kobell. - 48. Skapolith von Pargas, Hartwall. - 49. Skapolith von Arendal, Wolff. - 20. Skapolith von Malsjö, Sipöcz. - 21. Skapolith von Gouverneur, Sipöcz. - 22. Skapolith von Arendal, Sipöcz. - 23. Skapolith von Gouverneur, v. Rath. - 24. Mizzonit vom Vesuv, v. Rath. - 25. Dipyr von Libarens, Delesse. - 26. Dipyr von Pouzac, Damour. - 27. Skapolith von Bolton, Hermann. - 28. Skapolith von Ripon in Quebec, Adams. - 29. Prehnitoid von Solberg in Schweden. Blomstrand. - 30. Marialith von Pianura, v. Rath.

Entschieden für ein  $CaCO_3$ . 3  $CaAl_2Si_2O_8$ -Molekül sprechen natürlich die Analysen der Literatur, die einen größeren Gehalt an Kohlensäure angeben. Dies ist schon aus Fig. 2 ersichtlich, wird aber noch deutlicher in folgender Tabelle, wo die nach der neuen Hypothese aus dem  $SiO_2$ -Prozentgehalt berechneten Zahlen unter a und die bei Annahme eines Oxydmejonites berechneten Zahlen unter b neben jeder Analyse zum Vergleiche gestellt sind.

<sup>4)</sup> Nach Abrechnen des beigemengten Magnetits und Umrechnung auf die frühere Summe.

Skapolithanalysen, die erhebliche Mengen CO2 angeben-

Ska	polithanal	lysen, die	erhebliche		$CO_2$ angeh	
	Х.	а	b	2.	а	b
$SiO_2$	40,80	40,80	40,80	46,16	46,16	46,16
$Al_2O_3$	30,60	31,45	34,10	28,40	28,40	30,40
$Fe_2O_3$	1,00			0,30 1)		_
CaO	22,10	21,85	24,90	18,50	16,90	19,20
MgO	-		-		_	
$Na_2O$	2,40	4,30	0,25	2,91	4,40	3,55
$K_2O$	\$1000min 19	_	_	0,74		_
Cl		0,40	0,40	0,12	1,10	4,00
$SO_3$		ggelderhile		0,10		
CO <sub>2</sub>	3,10	4,30		3,00	3,30	non-month
$H_2O$		-		0,60		
	100,00	100,10	100,10	100,48	100,26	100,31
	3.	c	b	4.	$\alpha$	ь
SiO2	46,30	46,30	46,30	46,94	46,94	46,94
$Al_2O_3$	25,68	28,30	30,30	25,76	27,90	29,90
$Fe_2O_3$	0,66			$0,64^{-1}$		algithman
CaO	13,32	16,80	19,00	16,89	16,10	18,35
MgO	0,79		-	0,52		
$Na_2O$	3,64	4,40	3,55	3,88	4,85	4,05
$K_2O$	3,62		distribution (no.	0,52	_	-
Cl	0,32	1,20	1,05	0,68	1,40	4,15
$SO_3$	-		-	0,25		***
$CO_2$	3,52	3,25		4,33	3,20	_
$H_2O$	2,12	Addistrations		0,84	-	
	99,97	100,25	100,30	101,25	100,39	100,39
	5.	a	ь	6.	а	b
SiO <sub>2</sub>	47,12	47,12	47,12	49,36	49,36	49,36
$Al_2O_3$	27,33	27,75	29,80	25,33	26,50	28,25
$Fe_2O_3$	0,46 1)	_			_	
CaO	15,94	15,80	18,10	43,23	13,75	15,75
MgO	0,43			1,05		
$Na_2O$	3,65	5,00	4,15	5,84	6,30	5,55
$K_2O$	4,45		_	1,54		_
Cl	0,20	1,45	1,20		1,80	1,55
SO <sub>3</sub>				-	_	
$CO_2$	2,73	3,10	-	0,59	2,70	_
$H_2O$	0,50			2,47		
	99,51	100,22	100,37	99,35	100,44	100,46
				,	,	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,

<sup>1)</sup> FeO.

	7.	a	ь	8.	a	Ъ
SiO2	49,49	49,49	49,49	52,30	52,30	52,30
$Al_2O_3$	26,06	26,40	28,15	23,68	24,80	26,25
$Fe_2O_3$	2,65 1)	- market		0,58		
CaO	12,89	13,20	45,60	12,36	44,40	12,60
MgO	0,36	,	_	0,05		
Na <sub>2</sub> O	4,50	6,30	5,60	6,29	7,95	7,35
$K_2O$	0,80			0,77		
Cl	<u></u>	1,80	4,55		2,30	2,05
$SO_3$	desenta			-		_
CO <sub>2</sub>	3,00	2,70		2,63	2,15	
$H_2O$				1,50		
_	100,00	100,39	100,34	100,16	100,60	100,55
~:0	9.	20 O I	<i>b</i>	10.	a	<i>b</i>
SiO <sub>2</sub>	52,94	52,94	52,94	53,10	53,10	53,10
$Al_2O_3$	27,64	24,55	25,80	23,44	24,35	25,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30 2)	40.48		0,27 1)	-	
CaO	9,10	10,45	11,90	10,00	10,25	11,70
MgO				0,04		W 0.4
Na <sub>2</sub> O	6,89	8,30	7,70	8,16	8,40	7,85
K <sub>2</sub> O	0,54	0.08	-	0,74		
Cl		2,35	2,15	2,14	2,40	2,20
SO <sub>3</sub>		0.40		1,31		
. CO2	1,50	2,10	_	2,15	2,05	
$H_2O$	0,66			0,49		
	99,72	100,69	100,49	101,48	100,60	100,55
	44.	ra .	b	42.	α	b
SiO2	54,89	54,89	54,89	57,59	57,59	57,59
$Al_2O_3$	22,72	23,25	24,40	21,27	24,75	22,60
$Fe_2O_3$	0,081)			0,272)		_
CaO	6,32	8,55	9,75	5,59	6,00	6,90
MgO	0,14	_		0,29	_	_
$Na_2O$	7,12	9,45	8,95	40,48	44,00	10,60
$K_2O$	4,25	_		0,40		_
Cl	1,01	2,70	2,50	3,02	3,15	2,95
$SO_3$		_	_	_		
$CO_2$	2,00	4,70		1,06	1,20	
$.H_2\ddot{O}$	3,14		•	0,76		-
	101,67	100,54	100,49	100,73	100,69	100,64

<sup>4)</sup> FeO.

<sup>2)</sup> Außerdem 0,25 MnO.

- 1. Mejonit, Vesuv, Gmelin, Schweigger's Journal 1819, 25, 36.
- 2. Rossie, N. Y., Sipöcz, Tschermak's Mitt. 1877, 266.
- 3. Tytaii, Lojo, Slavski in Sustschinsky, Travaux de la Soc. Imp. des Naturalistes de St. Pétersbourg 1912, 36, livre 5, 8.
  - 4. Grasse Lake, N. Y., Sperry in Dana, Mineralogy 1892, 469.
  - 5. Boxborough, Becke, Tschermak's Mitt. 1877, 267.
  - 6. Malsjö, v. Rath, Pogg. Ann. 1853, 90, 88.
  - 7. Hesselkulla, Hermann, Journ. pr. Chem. 1851, 54, 410.
  - 8. French Creek, Pa., Genth, Amer. Journ. Sc. 1890, 40, 116.
  - 9. Gulsjö, Hermann, Journ. pr. Chem. 1851, 54, 410.
  - 10. Pierrepont, N. Y., Sperry in Dana, Mineralogy 1892, 470.
- 11. Aarvold, Dittrich in V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet, Kristiania 1911, 319.
  - 12. Macomb, N. Y., Sperry in Dana, Mineralogy 1892, 472.

Seit der Zeit um 1881, als Tschermak seine oben abgedruckte Zusammenstellung von Skapolithanalysen veröffentlichte, sind meines Wissens 28 Skapolithanalysen publiziert worden. Von diesen sind 6 in der Tabelle der Skapolithe mit erheblichem CO2-Gehalt aufgenommen und von den anderen sind mehrere für einen Vergleich der Zweckmäßigkeit der beiden Mejonitformeln unbrauchbar. Von nach beiden Berechnungsweisen kalkulierten Werten weichen folgende sieben Analysen zu sehr ab, um als Stütze der einen oder der anderen Formel angeführt werden zu können, nämlich: Skapolith von Stansvik von Lagus und Olkkonen1), Skapolith von Helsingfors von Wiik, Skapolith von Clay Co. N. C. von Berkley und Skapolith von Husab und der Kupfermine Damara, von Wulf. Der Skapolith von Coquimbo, analysiert von Jannettaz, enthält 3,40 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dessen Stellung in der Skapolithformel unsicher ist. Die Analysen der Skapolithe von Milltown und Tiree von Heddle und vom Ilmengebirge von Tschernyschew haben wiederum von den berechneten Zahlen sehr abweichenden Gehalt an Alkalien oder CaO, wodurch ihre Verwertbarkeit für unsere Zwecke beeinträchtigt wird. Goldschmidt's 2) Analyse von Skapolith von Arendal wurde an mit warmer konzentrierter Chlorwasserstoffsäure behandeltem Material ausgeführt, was die Abwesenheit von CO2 und den hohen Wassergehalt erklären könnte, welcher letztere jedenfalls als eine Abnormität angesehen werden muß. Die noch übrigbleibenden 11 Analysen sind in folgender Tabelle enthalten:

<sup>4)</sup> Für Zitate für diese und die folgenden Analysen siehe Hintze, Handb. f. Mineralogie 1897, 2.

<sup>2)</sup> V. M. Goldschmidt, Videnskapsselskabets Skrifter I. Math.-Nat. Klasse 1911, No. 4, 319, Kristiania 1911.

### Neuere Skapolithanalysen ohne CO2.

		1.	a	ь	2.	$\alpha$	ь
$SiO_2$		44,47	44,47	44,47	48,06	48,06	48,06
$Al_2O_3$		30,69	29,35	31,60	27,34	27,20	29,15
$Fe_2O_3$			_			_	_
CaO	)	90 7°C	18,40	21,00	15,94	15,00	17,15
$MgO^{\mu}$	1	20,76		—			
$Na_2O$		2,49	3,40	2,50	6,33	5,50	5,00
$K_2O$			treser		0,22		
Cl		0,20	1,00	0,60	0,41	1,60	1,10
$SO_3$							
$CO_2$			3,60			2,95	observated
$H_2O$		1,07			1,61		
		99,68	100,22	100,17	99,91	100,31	100,46
		3.	$\alpha$	ь	4.	a	b
$SiO_2$		49,30	49,30	49,30	50,73	50,73	50,73
$Al_2O_3$		26,99	26,55	28,30	25,49	25,70	27,30
$Fe_2O_3$		_					
CaO		15,59	13,90	15,80	10,24	12,50	14,25
MgO		-					
$Na_2O$		4,20	6,15	5,70	11,09	7,00	6,65
$K_2O$		0,69	mprodulin				
Cl		0,81	1,80	1,25	0,09	2,05	1,45
$SO_3$				_		_	_
$CO_2$		_	2,70	-	_	2,45	_
$H_2O$		0,66			1,96		
		99,03	100,40	100,35	99,60	100,43	100,28
		5.	а	ь	6.	$\alpha$	b
$SiO_2$		52,90	52,90	52,90	53,32	53,32	53,32
$Al_2O_3$		24,95	24,45	25,85	24,67	24,20	25,50
$Fe_2O_3$				_	_		
CaO		10,54	10,45	11,95	9,84	40,00	11,45
MgO					_		
$Na_2O$		8,10	8,30	7,70	9,12	8,50	8,30
$K_2O$		1,53					
Cl		2,33	2,40	2,20	1,75	2,45	2,20
$SO_3$		_		berneut		-	
$CO_2$			2,05	_		2,00	
$H_2O$			_		0,74		
		100,35	100,55	100,60	99,41	100,47	400,77

	7.	w	ь			a	ь
$SiO_2$	53,32	53,32	53,32	53,		53,97	53,97
$Al_2O_3$	24,08	24,20	25,50	23,		23,80	25,10
$Fe_2O_3$	(Served-Malle)	_	-		_		-
CaO	9,60	10,00	44,45	,	76	9,45	10,80
MgO	_				40		
Na <sub>2</sub> O	6,34	8,50	8,30		55	8,90	8,40
$K_2O$	3,93		_		43		
Cl	4,74	2,45	2,20	0,	68	2,55	2,35
$SO_3$	_		_	-	_		_
CO <sub>2</sub>	ouganto	2,00		_		4,85	
$H_2O$	0,74				98		
	99,66	400,47	400,77	98,	77	100,52	100,62
	9.	a	ь	41	).	a	ь
SiO <sub>2</sub>	55,04	55,04	55,04	49,		49,37	49,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,62	23,20	24,35	27,		26,50	27,95
$Fe_2O_3$					_		
CaO	9,38	8,40	9,65	13,	98	13,80	15,25
MgO					21		
Na <sub>2</sub> O	8,26	9,50	9,00		57	6,25	5,80
$K_2O$	0,73			,	08		_
cı	2,22	2,75	2,50		19	4,80	_
SO <sub>2</sub>	manager				02	_	
$CO_2$		1,65			_		Profession
$H_2O$	0,28			1,	96 1)		_
_	99,03	100,54	100,59	400,	84		
			44.	a		ь	
	SiO <sub>2</sub>		49,09	49,09	A.S	9,09	
	$Al_2O_5$		27,95	26,65		8,20	
	$Fe_2O_3$		_				
	CaO		15,71	44,40	4.3	5,60	
	MgO		Spur				
	Na <sub>2</sub> O		5,02	6,10	!	5,60	
	$K_2O$		0,33			_	
	Ci		4,50	4,75		_	
	SO <sub>3</sub>			_		_	
	$CO_2$						
	$H_2O$		4,471)	-			
	-		, mm				

100,77

<sup>4)</sup> Glühverlust.

1. Pargas, Rammelsberg 1). 2. Malsjö, Rammelsberg. 3. Ersby, Pargas, Lemberg. 4. St. Lawrence Co., Rammelsberg. 5. St. Lawrence Co., Rammelsberg. 6. Pargas, Rammelsberg. 7. Pargas, Rammelsberg. 8. Pouzac, Schulze. 9. St. Lawrence Co., Lemberg. 10. Rancho Zopilote, Lenk, Ref. diese Zeitschr. 1900, 33, 655. 11. Sierra de Ejutla, Lenk, l. c. 656.

Ein Studium der Abweichungen der nach der neuen Hypothese berechneten Werte a und der nach der alten Hypothese berechneten b von den Analysenzahlen gibt einen Aufschluß über die Vorzüge der einen oder der anderen Formel. Die a-Werte für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind in neun Fällen von elf niedriger als die Analysenzahlen, zusammen 5,77 %. Die Abweichungen in positiver Richtung sind zwei mit 0,27 %. Im Mittel sind die a-Werte für  $Al_2O_3$  dieser Analysengruppe 0,50 % niedriger als die Analysenzahlen. Die b-Werte für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind alle höher als die Analysenzahlen und weichen in positiver Richtung von diesen zusammen 44,93 % ab, was im Mittel 1,08 % ausmacht. Die a-Werte für CaO sind in sechs Fällen von zehn niedriger als die Analysen mit zusammen 6,24 %, während vier Fälle eine positive Abweichung um zusammen 4,43 % ergeben. Die Abweichung ist im Mittel nur - 0,18. Dagegen weichen die b-Werte stark von den Analysenzahlen ab, neun Fälle ergeben + 11,98 % und ein Fall - 0,11 %, sodaß die Abweichungen der b-Werte für CaO im Mittel + 1,19 beträgt. Diese Analysengruppe scheint für die Annahme eines Karbonatmejonites zu sprechen.

Eine besondere Stellung mit Hinsicht auf die jetzt diskutierte Frage kommt den von Himmelbauer²) gemachten Bestimmungen von  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO und MgO in fünf Skapolithen zu aus dem Grunde, weil hier größere Garantien für Reinheit und Echtheit des Materiales vorhanden sind als bei der überwiegenden Mehrzahl der anderen Skapolithanalysen. Während die Analysenzahlen der meisten Analysen zwischen den nach a und b berechneten Werten liegen, sind Himmelbauer's sämtliche Analysenzahlen mit Ausnahme für Marialit, wo a und b einander sehr nahe kommen, sogar niedriger als a, was entschieden für die Annahme eines Karbonatmejonites und gegen die Existenz des Oxydmejonites spricht.

Übersicht von Himmelbauer's Skapolithanalysen.

	Grasse Lake	$\alpha$	b	Bolton	a	Ъ
$SiO_2$	47,30	47,30	47,30	47,09	47,09	47,09
$Al_2O_3$	25,90	27,70	29,40	25,39	27,80	29,60
$Fe_2O_3$	0,32			0,10		-
CaO	17,37	45,70	17,60	16,62	16,00	17,90
MgO	0,15			0,20	-	-

<sup>4)</sup> Diese und folgende Analysen, wo nichts anderes angegeben ist, sind zitiert nach Hintze, Handb. d. Mineralogie.

<sup>2)</sup> l. c.

	Gulsjö	a	b		Couseranit	а	ъ
$SiO_2$	51,09	51,09	51,09		56,67	56,67	56,67
$Al_2\bar{O_3}$	23,86	25,5	26,75		19,47	22,25	22,65
$Fe_2O_3$	0,16		_		0,20		_
CaO	12,40	12,50	13,35		7,08	6,85	7,10
MgO	0,02	_			0,23	-	-
		Marialit	Pianura	α	ь		
	$SiO_2$	<b>5</b> 9	,29	59,29	59,9	29	
	$Al_2\hat{O}_3$	22	,66	20,75	20,8	30	
	CaO	2	,74	-4,40	4,9	20	

Wie aus der Betrachtung der verschiedenen Analysengruppen hervorgeht, sprechen die Analysenzahlen der Metalloxyde und der Kieselsäure zugunsten der Hypothese, daß die Verbindung  $CaCO_3$ .  $3\ CaAl_2Si_2O_8$  ein Hauptbestandteil der Skapolithe ist. Zwei Gruppen, Himmelbauer's Analysen und die Gruppe der  $CO_2$ -führenden Skapolithe, machen es sogar wahrscheinlich, daß die Skapolithe die Oxydmejonitverbindung überhaupt nicht enthalten. Eine genaue Berechnung der fünf von mir ausgeführten, vollständigen Analysen gibt hierüber weiteren Aufschluß. Bei meinem Versuch, die Ursachen der Variationen dieser Analysen auf Mischungen von verschiedenen Skapolithverbindungen zurückzuführen, bin ich veranlaßt worden, die Existenz folgender fünf Verbindungen anzunehmen:

 $NaCl.\,3\,NaAlSi_3\,O_8$ , Marialit oder Chloridmarialit,  $Na_2SO_4.\,3\,NaAlSi_3\,O_8$ , Sulfatmarialit,  $Na_2\,CO_3.\,3\,NaAlSi_3\,O_8$ , Karbonatmarialit,  $CaCO_3.\,3\,CaAl_2Si_2\,O_8$ , Karbonatmejonit,  $CaS\,O_4.\,3\,CaAl_2Si_2\,O_8$ , Sulfatmejonit.

Die folgende Tabelle enthält die berechnete Zusammensetzung dieser Verbindungen und zum Vergleich die Zusammensetzung des Oxydmejonites.

Zusammensetzung der Skapolithverbindungen und des Oxydmejonites.

	$NaCl.3NaAlSi_3O_8$	3 Na AlSi3 O8	3 NaAlSi308	Oa Al <sub>2</sub> Sv <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ca Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	.3 CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	.01.37	$Na_2SO_4$ .	2CO3.	Ca CO3.3	CaSO4.3	0.3 Ca
		Na	$Na_2($	Š	Ğ	CaO.
SiO <sub>2</sub>	64,05	58,44	60,82	38,68	37,18	40,45
$Al_2O_3$	18,07	16,51	17,18	32,72	31,52	34,38
CaO		CONTRACT O		23,90	23,07	25,17
$Na_2O$	14,63	46,44	47,07	-	-	
Cl	4,18	-			**********	********
$SO_3$		8,64	_		8,23	
$CO_2$		***************************************	4,93	4,70		Monte
	100,93	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

S. 254 werden in Tabellenform die Resultate meiner Analysen gegeben. Neben jeder Analyse steht die berechnete Zusammensetzung nach für jeden Fall angegebenem Mischungsverhältnisse. Die berechneten Werte kommen meistens sehr nahe den gefundenen Prozentzahlen. Die gefundenen Prozente für  $Al_2O_3$  und  $Na_2O$  sind jedoch immer etwas niedriger als die der Berechnung<sup>1</sup>), was sich vielleicht durch die Annahme erklären läßt, daß kleine Mengen einer Verbindung vorhanden sind, die den Marialiten entsprechen dürfte, aber statt  $NaAlSi_3O_8$   $CaAl_2Si_2O_8$  enthält.

Der analysierte Skapolith von Laurinkari ist von mir eingesammelt worden und bildet dort das Salband eines im Inneren aus Quarz und Calcit bestehenden Ganges, der Granit und Gneiß durchquert. Der Skapolith enthält zahlreiche Einschlüsse, die zum Teil aus Calcit bestehen. Durch Arealmessung unter dem Mikroskop wurde die Menge der Einschlüsse zu höchstens 0,05 Volumenprozent bestimmt. Das Analysenmaterial ist daher als praktisch rein zu betrachten und die gefundenen chemischen Bestandteile gehören dem Skapolith selbst an und rühren nicht von Verunreinigungen her. Wennn man von den gefundenen Werten für Cl und SO3, 0,72 % bzw. 1,41 %, was genau 1 oder 16,67 % Chloridmarialit und ebensoviel Sulfatmarialit entspricht, ausgeht und annimmt, daß der Rest aus Ca CO3.3 Ca Al2 Si2 O8 besteht, findet man die unter »berechnet« angeführten Zahlen, unter denen die Werte für SiO2, CaO und CO2 den Analysenzahlen überraschend nahe kommen. Die Möglichkeit, in dieser Weise aus den Bestimmungen von nur zwei Bestandteilen die Zusammensetzung eines Skapolithes mit großer Genauigkeit vorauszusagen, ist eine gute Stütze der aufgestellten Hypothese über die Zusammensetzung dieser Mineralgruppe.

Die Probe des Skapolithes von Haliburton ist ein Stückchen eines mehrere Zentimeter dicken Krystalles, der von Prof. F. L. Walker in Toronto der Sammlung der Universität in Helsingfors geschenkt wurde. Die mikroskopische Untersuchung von Bruchstücken, von denen ein Teil zur Analyse verwendet wurde, zeigte wenig Einschlüsse, meistens Calcit auf Spalten, jedenfalls unter 0,4 Volumprozente.

Im Skapolith von Haliburton ist der Cl-Gehalt so groß, daß derselbe der ganzen Menge der Alkalien entspricht, während die Kohlensäuremenge nicht genügt um alles Calcium der Analyse als in Karbonatmejonit vorhanden anzunehmen. Hier muß darum eine Verbindung vorhanden sein, die zugleich den Überschuß von CaO und die Schwefelsäure der Analyse enthalten kann. Nach der Berechnung der Analyse müßten 12% Sulfatmejonit an der Zusammensetzung dieses Skapolithes beteiligt sein.

<sup>4)</sup> Vgl. auch Himmelbauer's Bestimmungen S. 254.

	Ve	suv	Pa	rgas	Laurinkari			
	88% Kar	rialit fatmarialit bonat- nejonit		arbonat- marialit arbonat- mejonit	46,67% Marialit 46,67% Sulfatmarialit 66,66% Karbonat- mejonit			
	Analyse	Berechnet	Analyse	Berechnet	Analyse	Berechnet		
$SiO_2$	41,55	41,45	44,45	44,22	46,25	46,19		
$Al_2O_3$	30,91	30,95	28,06	28,82	26,50	27,58		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1)	0,06		0,44	Made Park	0,13	-		
CaO	20,44	21,05	17,72	17,94	46,03	16,00		
MgO	0,15		0,34	_	0,17	Publisher		
$Na_2O$	4,95	1,84	2,74	4,27	3,96	5,47		
$K_2O$	0,34	*********	0,29		0,57	_		
Cl	0,22	0,33	0,03	41-750-7	0,72	0,72		
SO <sub>3</sub>	0,27	0,34	0,00		1,41	1,41		
$CO_2$	4,07	4,09	4,74	4,75	3,12	3,06		
$H_2O$	0,63	Militaryo	0,85	_	1,16	_		
	400,59	100,05	99,60	100,00	100,02	100,13		

	Halil	ourton	Ente	rprise		
	53% Mar	ialit	60 % Mar	ialit		
	35% Kar	bonat-	3% Sulfatmarialit			
	n	nejonit	37% Kar	bonat-		
	12% Sul	fatmejonit	n	nejonit		
	Analyse	Berechnet	Analyse	Berechnet		
$SiO_2$	51,63	51,94	54,04	54,26		
$Al_2O_3$	24,21	24,81	21,12	23,44		
$Fe_2O_3^{-1}$	0,20	· —	0,25			
CaO	44,43	11,14	8,48	8,84		
MgO	0,08		2,37			
$Na_2O$	7,02	7,75	7,74	9,26		
$K_2O$	0,90	-	0,72	_		
Cl	2,32	2,22	2,29	2,50		
$SO_3$	0,98	0,99	0,23	0,25		
$CO_2$	1,59	1,64	1,33	1,73		
$H_2O$	0,60		1,48			
	100,66	100,47	400,02	100,28		

<sup>4)</sup> Es wurde nicht bestimmt, ob  $Fe_2O_3$  oder FeO.

Der analysierte Skapolith von Ersby in Pargas gehört der Sammlung von C. J. Arrhenius, die vor einigen Jahren von der Universität in Helsingfors erworben wurde. Er ist ein Bruchstück eines mehrere Zentimeter großen Krystalles, der aus sehr reinem und für Skapolith ungewöhnlich klar durchsichtigem Materiale besteht. Auch in mikroskopischen Präparaten wurden so wenige Einschlüsse oder Verunreinigungen gefunden, daß dieselben nur als Spuren bezeichnet werden können. Dieser Skapolith interessiert besonders wegen des hohen Gehaltes an Kohlensäure, 4.74 %. Dafür wurde aber kein SO3 und nur sehr wenig Cl, 0,03 %, gefunden. Diese Analysenresultate zwingen zur Annahme einer karbonathaltigen Natriumverbindung. Zwei solche wären hier wahrscheinlich, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.3 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> oder CaCO3.3 NaAlSi3O8. Die erstere ist hier vorzuziehen, denn diese gibt Zahlen, die mit der Analyse ein wenig besser übereinstimmen. Skapolithe von Pargas wurden schon mehrfach analysiert. So sind Nr. 5, 6, 8, 14 und 18 der nach Tschermak referierten Analysen oder & der Analysen seiner Zusammenstellung an Material von diesem Fundorte ausgeführt, ebenso die Analysen Nr. 1, 3, 6 und 7 der »neueren Skapolithanalysen ohne CO24, oder mehr als 4 dieser Gruppe. Einige dieser Analysen repräsentieren SiO2-reichere Mischungen, aber andere sind offenbar an ähnlichem Materiale wie die meinige ausgeführt und bekräftigen meine Resultate, besonders auch betreffend den CO2-Gehalt, indem die Analysen zwar keine CO2-Bestimmung enthalten, dafür aber durch niedrige Analysensummen und hohen Glühverlust charakterisiert sind.

Das Material von Mejonit vom Vesuv stammt von einer großen Stufe, die von mir bei einem Besuch am Monte Somma mitgebracht wurde. Ein mehrere Kilogramm wiegendes Stück Kalkstein ist auf beiden Seiten zum größten Teil von einer Kruste von bis zentimeterlangen, schönen, wasserklaren, farblosen Mejoniten bedeckt, die nur durch ein schwarzes Mineral (Augit) verunreinigt sind. Die zu den Analysen verwendeten Krystallsplitter wurden ausgelesen und enthielten sicher keine merkliche Menge fremder Bestandteile, auch nicht von Calcit.

Die Analyse des Mejonites vom Vesuv ist interessant deshalb, weil dieses Mineral nahe am kalkreichen Ende der Skapolithserie steht, und auch deshalb, weil Skapolith von diesem berühmten Fundort vielmals früher analysiert worden ist und die Analysenserie dieser Varietät als ein Beispiel der Vergleichbarkeit der Skapolithanalysen im allgemeinen dienen kann.

#### Mejonit vom Vesuv.

	4.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$SiO_2$	40,80	43,80	40,53	42,07	42,55	41,80	43,96	41,55
$Al_2O_3$	30,60	32,85	32,73	31,71	30,89	30,40	32,09	30,94
$Fe_2O_3$	1,00		-	-	0,44			0,06
FeO		1,07	0,18	,			<del>-</del>	applyment
CaO	22,10	20,64	24,25	22,43	21,41	19,00	21,45	20,44
MgO			-		0,83	0,46	0,34	0,15
$Na_2O$	2,40	2,57	101	0,45	1,25	2,54	1,35	1,95
$K_2O$			} 1,81	0,34	0,93	0,86	0,76	0,34
Cl	*******		-	-			0,44	0,22
$SO_3$								0,27
$CO_2$	3,10						0,72	4,07
$H_2O$		-		0,34	0,191)	3,471)	0,27	0,63
_	100,00	100,93	99,50	97,28	98,46	98,66 2)	100,45	100,59

4. 2. Gmelin, 1819<sup>3</sup>).
 5. v. Rath, 1853.
 6. Damour, 1862<sup>3</sup>).
 7. Neminar, 1875.
 8. Borgström, 1914.

Von diesen Analysen wurden nur Nr. 3, 4, 5 und 7 von Tschermak in seine Zusammenstellung aufgenommen. Die Analysenzahlen von Gmelin's erster Analyse und von der von Damour ähneln meiner eigenen Analyse mehr als die anderen und darum bin ich geneigt zu glauben, daß sie die richtigeren sind.

Der analysierte Skapolith von Enterprise, Ontario, wurde von mir bei einem Besuche auf der Fundstätte gesammelt. Derselbe bildet mehrere Zentimeter lange schlanke Krystalle, die zusammen mit Molybdänglanz in Magnetkies eingewachsen sind und einen dünnen schwarzen Überzug haben, aber im Innern aus frischer, grünlicher Substanz bestehen. Die mikroskopischen Präparate weisen zahlreiche Einschlüsse von Titanit und Chlorit auf, welcher letztere dem Skapolithe eine grüne Farbe gibt. Die Arealmessung gab 0,2-0,6 % dieser Beimischungen. Calcit wurde nicht beobachtet.

Der Skapolith von Enterprise ist kein gutes Objekt für einen Vergleich mit den berechneten Werten, denn derselbe enthält eine verhältnismäßig große Menge einer Magnesiumverbindung, deren Natur unbekannt ist und nicht aus den Zahlen der Analyse hergeleitet werden kann. Die Analyse zeigt jedoch eine so große Übereinstimmung mit der Berechnung, daß auch hier die Anwesenheit von Verbindungen vorausgesetzt werden kann, die

<sup>4)</sup> Glühverlust.

<sup>2)</sup> Einschl. 0,46 unaufgeschlossen.

<sup>3)</sup> Ref. in Hintze, Handb. d. Mineralogie 4897, 2, 4575.

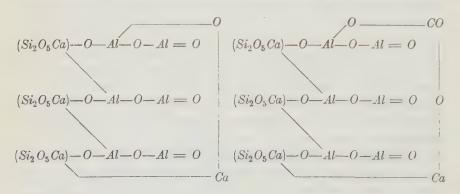
mit den Marialit-, Sulfatmarialit- und Karbonatmejonitverbindungen identisch oder ihnen sehr ähnlich (MgO) sind. Eine Übersicht der berechneten Zusammensetzungen dieser fünf Skapolithe ist im Folgenden gegeben:

	Marialit	Sulfat- marialit	Karbonat- marialit	Karbonat- mejonit	Sulfat- mejonit
Vesuv	8	4		88	-
Pargas	-		25	75	
Laurinkari	17	17	p	66	-
Haliburton	53			35	12
Enterprise	60	3	<del></del> ,	37	

Keine meiner Analysen erfordert die Annahme eines Gehaltes an Oxydmejonit. Gegen die Existenz einer solchen Verbindung spricht auch der Umstand, daß es möglich ist, aus den Cl- und SO3-Prozenten einer Analyse deren CO2-Prozente vorauszusagen, wie dies auf S. 253 dieser Abhandlung geschehen ist. Gegen diesen Schluß spricht allerdings die Tatsache, daß so viele Skapolithanalysen der Literatur Analysensummen von 100 % oder nahezu 100 % ergeben, ohne daß CO2 bestimmt wurde. Dieser letztere Einwand könnte aber auch gegen die Annahme einer Chlorverbindung unter den Skapolithen verwendet werden, was wohl doch kaum jemandem in den Sinn kommen würde. Wir sehen ferner, daß auch unter den Analysen von Skapolithen eines und desselben Fundortes und wahrscheinlich von demselben Material solche, die CO2 oder einen entsprechenden Glühverlust oder auch eine zu kleine Analysensumme besitzen, mit solchen, die nahezu 100 % fixe Bestandteile aufweisen, abwechseln. Auf das Resultat meiner sowie auch der älteren Analysen von Skapolithen gestützt glaube ich aussprechen zu dürfen, daß keine Oxydmejonitverbindung existiert und daß für den Fall, es könnte das Vorhandensein eines kohlensäurefreien Skapolithes konstatiert werden, dieser Skapolith entsprechend große Mengen von Cl und  $SO_3$  (oder möglicherweise F) aufweisen würde.

Für die Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der Skapolithbestandteile S. 252 sind chemische Verbindungen von Doppelsalznatur angenommen worden. Diese scheinen die Veränderungen der prozentischen Zusammensetzung in der Skapolithgruppe sehr gut zu veranschaulichen. Eine besonders auffallende Eigenschaft dieser isomorphen Substanzen ist, daß die kalkhaltigen Glieder ein anderes Valenzverhältnis zwischen den Basen und der Kieselsäure aufweisen als die natriumführenden. In der Skapolithgruppe ist eine hochgradige Isomorphie vorhanden zwischen den Atomgruppen  $CaAl_2Si_2O_8$  und  $NaAlSi_3O_8$ , während hier die der ersten der Formel nach viel ähnlichere Verbindung  $Na_2Al_2Si_2O_8$  nicht eintreten kann und die der zweiten entsprechende Ca-Verbindung überhaupt nicht bekannt ist. In der Feldspatgruppe haben wir genau dieselbe Erscheinung. Ich glaube, daß die von mir benutzten Skapolithformeln, welche mit den von Tschermak

aufgestellten Skapolithformeln identisch sind (Marialit) oder Modifikationen seiner Formeln darstellen, eine klare und wahre Vorstellung von dem chemischen Bau dieser Verbindungen geben. Schon beim ersten Anblick erkennt man die nahe Verwandtschaft zwischen Skapolith und Feldspat. Die Na-Verbindung, die in den Feldspaten und Skapolithen mit CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> isomorph ist, ist NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> und darf nicht Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> geschrieben werden, wie es in so vielen Schriften geschehen ist (z. B. in Klockmann's und Schwalbe's Lehrbüchern). Nur die erste Albitformel entspricht im Sinne der Isomorphie dem vorausgesetzten Anorthitmolekül, denn dieselbe hat ein ähnliches Molekularvolumen wie CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, die Verdoppelung der Albitformel würde aber eine Verdoppelung des Molekularvolumens bedeuten. Wenn also ein Natriumanorthit im Sinne Schaller's 1) existiert, muß er als Glied der Feldspatgruppe Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> geschrieben werden, um isomorph mit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> zu werden. Groth's<sup>2</sup>) und Clarkes<sup>3</sup>) Konstitutionsformeln für die Feldspatgruppe zeigen auch, daß die strukturelle Übereinstimmung am besten hervortritt, wenn die Zahl der Na-Atome im Albitsilikat der Zahl der Ca-Atome in der Anorthitverbindung gleich ist. - Wir können auch nicht sagen, daß die vierwertige Gruppe SiO4 und die ebenfalls vierwertige Gruppe Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in der Feldspat- und in der Skapolithgruppe einander isomorph vertreten können, denn die Gruppe Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> entspricht nach dem eben Gesagten immer zwei SiO4 mit acht Valenzen. Wenn wir das Prinzip aufrecht erhalten wollen, daß zwei isomorph gut mischbare Verbindungen nahezu gleiche Molekularvolumina haben müssen, so sind wir nach dem eben Gesagten gezwungen, die beim ersten Anblick so sehr zusagende Hypothese, daß in der Feldspatgruppe zwei »homologe« vierwertige Säuren  $H_4SiO_4$  und  $H_4Si_3O_8$  vorhanden seien, als unwahrscheinlich



<sup>4)</sup> Schaller, Journ. Wash. Acad. Sc. 4944, 1, 409.

<sup>2)</sup> Groth, Tableaux Systématiques des Minéraux, Genève 1904 und in früheren deutschen Auflagen dieses Werkes.

<sup>3)</sup> Clarke, Bull. of U. S. Geol. Survey 1895, No. 125. Ref. diese Zeitschr. 28, 326.

hinstellen zu müssen. Groth und später Washington 1) haben auch schon von dieser Hypothese Abstand genommen, bei ihren Versuchen eine gleichartige Struktur für die beiden Endglieder der Plagioklasserie herauszusinden. Am deutlichsten hat Washington diesen Standpunkt präzisiert, und ich glaube, daß er in der Frage der Konstitution der Feldspatsilikate der Wahrheit so nahe gekommen ist, als es bei dem jetzigen Stand unseres Wissens möglich ist. Dagegen scheint mir seine Hypothese der Zusammensetzung der Skapolithe weniger gelungen zu sein. Die von ihm aufgestellte Skapolithsäure, H<sub>10</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, scheint mir chemisch unmöglich zu sein, denn wenn wir die gewöhnlichen Valenzen annehmen HI, AlIII, SiIV, OII, so ist die Summe der Valenzen dieser Formel ungerade. Die Mejonitformel auf S. 568 in Washington's Abhandlung hat auch ein Atom O zu wenig als nötig ist um die angegebenen Metalle als Oxyde auftreten zu lassen, was gegen alle Erfahrung ist und schon der Tatsache widerspricht, daß die Silikat- und Gesteinsanalysen in Oxydprozenten geschrieben werden können. Sehr zugunsten der Groth'schen<sup>2</sup>) Strukturformeln der Skapolithgruppe spricht der Umstand, daß seine Mejonitformel mit nur geringfügiger Änderung die Zusammensetzung des Karbonatmejonites ausdrücken kann.

Aus einer graphischen Zusammenstellung der Analysen, ähnlich denjenigen in Fig. 2, wo auch die spez. Gewichte des analysierten Materials eingetragen waren, ergab sich das spez. Gewicht des reinen Marialites zu 2,560, das des reinen Karbonatmejonites zu 2,772. Da das Molekulargewicht des ersteren 848,0, das des letzteren 937,0 ist, berechnet sich das Molekularvolumen des Marialites zu 334,2, das des Karbonatmejonites zu 338,2. Der großen Ähnlichkeit der Molekularvolumina bei schon mehrmals konstatierter Übereinstimmung in Krystallwinkeln entspricht die vollständige Mischbarkeit der beiden Verbindungen.

Durch vorliegende Abhandlung ist dargelegt worden, daß die Kohlensäure ein konstitutiver Bestandteil der Skapolithe ist. Der Gehalt an Kohlensäure kann als Charakteristikum bei der Bestimmung dieser Mineralien benutzt werden um dieselben von den allermeisten Silikaten zu unterscheiden. Wenn z. B. 0,1 g feingeriebener Skapolith in einem Proberöhrchen mit 5 ccm kalter verdünnter Salzsäure (ein Teil Salzsäure vom spez. Gewicht 1,12 und ein Teil Wasser) behandelt wird, zeigen sich nur wenige Gasblasen. Beim Erwärmen stellt sich bei den mejonitreicheren Mischungen eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung ein, während die marialitreicheren eine weniger prägnante Reaktion geben. Werden nach ein paar Minuten

<sup>4)</sup> Washington, Amer. Journ. of Sc. 1912, 34, 555.

<sup>2)</sup> Groth, Tableaux Systématiques des Minéraux 1904, 158. Die daselbst abgedruckte Mejonitformel von Crum-Brown erfordert dreiwertigen Sauerstoff und ist darum zu verwerfen.

2 ccm Fluorwasserstoffsäure zugegeben, so brausen die Ca-reichen Skapolithe lebhaft auf und auch die Glieder der Gruppe, die überwiegend aus Marialitsilikat bestehen, geben reichlich  $CO_2$ -Bläschen. Eine Mischung von z. B. Labrador mit 1—10 % Calcit gibt lebhaftes Brausen schon mit kalter Salzsäure von oben angegebener Konzentration. Die Gasentwicklung wird beim Erwärmen nur wenig gesteigert und der Zusatz von Fluorwasserstoffsäure ist ohne merklichen Einfluß. Die mechanische Mischung von Karbonat und Silikat verhält sich demnach gegen Salzsäure gänzlich anders wie die Skapolithe.

# XVII. Über den Einfluß der Temperaturschwankungen auf die Bildung der Krystalle.

Von

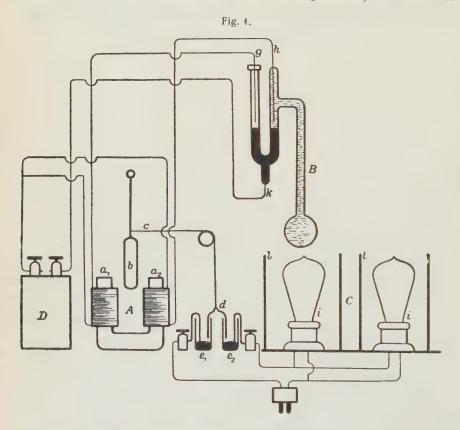
A. Schubnikow in Moskau.

(Mit 5 Textfiguren.)

Versuchsmethode. Unter den verschiedenen Faktoren, welche die Form der sich bildenden Krystalle bedingen, verdienen periodische Temperaturschwankungen große Aufmerksamkeit. Um ihren Einfluß auf die Krystalle zu untersuchen, habe ich den folgenden Apparat konstruiert. Der Apparat besteht aus drei Hauptteilen: 1. einem Unterbrecher (A), 2. einem Thermoregulator (B) und einem Heizer (C) (Fig. 1, 2). Der Unterbrecher besteht aus zwei Elektromagneten  $(a_1, a_2)$ , einem Magnetpendel (b)mit einem Faden, an dessen Ende ein Π-förmiges Stück Draht (d) befestigt ist, zwei Glasnäpfchen mit Quecksilber (e1, e2) in welche die Spitzen des Drahtes eintauchen, und mehreren Klemmen. Der Thermoregulator besteht aus einem gläsernen barometrischen Rohr (f) mit einer Kugel. Das Rohr ist gebogen, wie man es aus der Fig. 1 ersehen kann. Die Kugel und der anstoßende Teil des Rohres sind mit Toluol, der gebogene Teil mit Quecksilber gefüllt. Der Thermoregulator hat drei Platinelektroden (a, h, k). Der Heizer besteht aus einer gewöhnlichen Glühlampe (i), welche sich in einem eisernen Zylinder befindet. Man kann mehrere Heizer einschließen; in der Figur sehen wir zwei Heizer. In den Thermoregulator geht der elektrische Strom aus dem Akkumulator, in den Heizer der städtische Wechselstrom. Alle Teile des Apparates sind miteinander durch Leiter verbunden, wie es in der Figur gezeigt ist.

Der Apparat arbeitet folgendermaßen: Sei die Lage des Quecksilbers im Thermoregulator eine solche, daß der Strom des Akkumulators in den Elektromagnet  $a_2$  und nicht in den Elektromagnet  $a_1$  geht, so wird das Pendel rechts abgelenkt, durch den Draht (d) wird der städtische Strom geschlossen und der Heizer in Tätigkeit gesetzt. Einige Zeit nachher wird

das Toluol des Regulators durch die Wärme sich ausdehnen, das Quecksilber-im linken Arm sinken und der Strom des Akkumulators unterbrochen, jedoch wird das Magnetpendel rechts abweichend solange stehen, bis das Quecksilber im rechten Arme steigt, um den Strom durch den Elektromagnet  $a_1$  zu schließen; dann wird das Pendel links abweichen und der Heizer nicht arbeiten. Der Heizer wirkt also periodisch, und wenn wir auf ihn ein Krystallisiergefäß mit einer Lösung stellen, so wird die



Temperatur derselben ebenfalls periodisch sich ändern. Das Temperaturintervall kann hergestellt werden, indem man die Länge der Elektrode oder die Menge des Wassers, in welches der Thermoregulator versenkt wird, verändert.

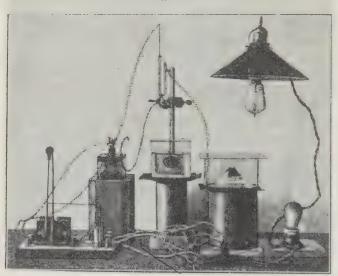
Änderungen der Krystalle unter dem Einflusse der Temperaturschwankungen. Wir wollen uns die Frage stellen, wie sich die Form der Krystalle verändern wird, wenn man sie in die bei der Temperatur  $\frac{t_1+t_2}{2}$  gesättigte Lösung legt  $(t_1$  und  $t_2$  sind die äußersten

Grenzen der Temperaturen). A priori kann man erwarten, daß bei Temperatursteigerung der Krystall sich auflösen und die mehr konzentrierte Lösung auf dem Boden sich ansammeln wird; bei Temperaturerniedrigung wird der Krystall im Gegenteil auf Kosten der Übersättigung wachsen, welche bei dem vorigen Lösen entsteht, und die verdünntere Lösung wird emporsteigen. Wir sehen also, daß beim Wachsen wie auch beim Auflösen die Lösung sich schichtweise trennen wird, sodaß die mehr konzentrierte Lösung unten und die weniger konzentrierte oben sich ansammelt. Der Krystall wird sich mehr von oben als von unten auflösen und mehr von unten als von oben wachsen. Das Resultat wird sein, daß er sich in eine Scheibe verwandelt, welche den ganzen Boden des Krystallisiergefäßes einnehmen wird. Die Versuche, welche ich mit Krystallen von Kalialaun gemacht habe, bestätigen alles, was ich oben gesagt habe. Einzelne Verwandlungsstadien sind nicht nur von den Temperaturschwankungen abhängig, sondern auch vom Krystalle selbst, so daß ein Krystall, welcher während des Versuches auf der Würfelfläche liegt, sich anders verändert, als der, welcher auf einer Oktaëdersläche liegt. Man muß nicht glauben, daß die Erscheinung, die wir untersuchten und für deren Entdeckung wir einen ziemlich komplizierten Apparat konstruieren mußten, selten ist. Sie findet jedesmal statt, wenn wir mit einem sich in seiner Lösung befindenden Krystall zu tun haben. Wir müssen immer diese Erscheinung in Erwägung ziehen nicht nur, weil wir keinen idealen Thermostaten haben, mit dessen Hilfe wir die Temperaturschwankungen ausschließen können, sondern auch weil wir keine konstante Temperatur uns vorstellen können, indem wir uns an die kinetische Theorie halten.

Jetzt werde ich mich bemühen einige Erscheinungen zu erklären, die das Wachsen und das Auflösen der Krystalle betreffen. Es existieren zwei Lager unter den Forschern. Einige behaupten, daß die Löslichkeit der verschiedenen Flächen eines und desselben Krystalles verschieden ist, die anderen teilen diese Meinung nicht. Wäre die erste Meinung richtig, so könnten wir uns eine solche Lösungskonzentration denken, bei welcher einige von den Flächen wachsen, die anderen aber sich auflösen werden. Kann man aber umgekehrt aus der wirklich vorhandenen Destillation des Stoffes von einer Fläche auf die andere auf die verschiedene Flächenlöslichkeit schließen? Das kann man nur dann tun, wenn der Prozeß isothermisch verläuft; da es aber in der Natur keine solchen Prozesse gibt, so haben wir immer das Recht, diesen Schluß zu bezweifeln, wenn wir ihn aus der Tatsache des gleichzeitigen Wachsens und Auflösens des Krystalles ziehen. Ich werde jetzt einige Versuche anführen, in denen das gleichzeitige Wachsen und Auflösen eher durch Temperaturschwankungen erklärt wird, als durch die verschiedene Flächenlöslichkeit. Auf der Würfelsläche eines Alaunkrystalles wurde ein Grübchen gemacht, in welches gesättigte Lösung von Alaun

eingegossen wurde; das Präparat wurde mit einem Deckgläschen bedeckt und auf den Heizer gelegt. Nach zwei Tagen wurden goniometrisch auf der Oberfläche des Grübchens das Erscheinen der Flächen {100}, {110}, {111}, {112} konstatiert. Ähnliche Versuche wurden auch mit Krystallen gemacht, die senkrecht zu (100), (110) und (111) durchbohrt waren; in diesem Falle wurden die Kanäle mit gesättigter Lösung angefüllt und mit zwei Glasplättchen zugeklebt. In allen Fällen erschienen einige Zeit nachher an den Rändern der Kanäle gut meßbare Flächen. Solche Versuche kann man auch ohne Heizer machen, doch muß man in diesem Falle längere Zeit auf die Erscheinung der Flächen warten 1). Im folgenden Versuche verblieb





der eingehängte Krystall in seiner gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur länger als einen Monat. Nach dieser Zeit wurde bemerkt, daß der Krystall von oben ziemlich aufgelöst, von unten aber fortgewachsen war (Fig. 2), dabei zeigte er außer den Flächen {100}, {110} und {111}, die er schon vor dem Versuche hatte, auch die Flächen {112} und {221}. Von unserem Standpunkte aus scheinen mir viele Erscheinungen, die wir im Laboratorium wie auch in der Natur oft bemerken, erklärt werden zu können. So sind in der gesättigten Lösung vergessen gebliebene Krystalle oft von oben abgerundet; wir beobachten auch, daß die natürlichen Krystalle oft oben dünner, unten aber dicker sind. Ich glaube es wäre

<sup>4)</sup> Е. С. Федеровъ. Записки Горнаго Института 1908, 1, 160; 1907, 1, 81; 1908, 1, 397.

berechtigt die Bildung der krummen Flächen wie auch die Verwandlung eines feinkörnigen Niederschlages in einen grobkörnigen ebenfalls auf diese Erscheinung zurückzuführen <sup>1</sup>).

Fig. 4.

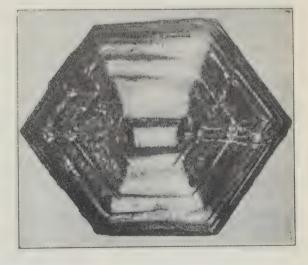
Fig. 3.





ım der Fig. 5.

Wachstum der Krystalle unter dem Einflusse von Temperaturschwankungen. Wenn wir einen Krystall in die, in bezug auf die höchste Temperatur, die unser Apparat erreichen kann, übersättige Lösung einbringen, so wird er mit veränderlicher Wachstumsgeschwindigkeit weiterwachsen. Da der Krystall bei schnellem Wachsen inhomo-



gen, bei langsamem aber homogen wird, so wird er bei periodisch veränderlicher Temperatur aus konzentrischen Schichten bestehen. In den Fig. 3,

<sup>4)</sup> C. Doelter, N. Jahrb. f. Min. 1894, 2, 275; Ausz. diese Zeitschr. 26, 656.

4 und 5 sehen wir Photographien solcher zonalen Krystalle von Alaun. Fig. 3 stellt einen Krystall dar, der auf den Oktaëderslächen gewachsen ist; in der Fig. 4 sehen wir einen auf den Würfelflächen gewachsenen Krystall; Fig. 5 gibt uns die Bildung eines Krystalles, welcher auf den Rhombendodekaëderslächen gewachsen ist. Die Präparate wurden folgendermaßen hergestellt. Zuerst wurden die Krystalle an eine Glasplatte angeklebt, dann wurden sie während zweier Tage getrocknet (in den inhomogenen Schichten enthalten sie viel Mutterlauge); nach dieser Operation wurden sie mit Glaspapier auf die Dicke von 2 mm geschliffen. Um auf den Photogrammen die Güben Schichten des Krystalles sichtbarer zu machen, wurde der Krystall zuerst mit Tinte gefärbt; die Tinte dringt dabei vorzugsweise in die inhomogenen Teile des Krystalles ein. Wenn man die Zahl der Schichten und die Zeitperiode der Temperaturschwankung kennt, so kann man auch die Wachstumsdauer berechnen. Die Periode der Temperaturschwankung betrug 3 Stunden 20 Minuten. Der Krystall Fig. 3, der sechs Schichten zeigt, wuchs also 20 Stunden.

Beim Wachsen schließen verschiedene Flächen verschiedene Mengen Mutterlauge ein. In Fig. 5 sehen wir z. B., daß, während die Oktaëderfläche fast nichts einschließt, die Würfelfläche viele Einschlüsse hat.

Zum Schluß möchte ich erwähnen, daß die Alaunkrystalle die Eigenschaft haben, ihren Schichten parallel zu spalten. Wenn wir das mit der Eigenschaft der Alaunkrystalle Risse zu bilden, wenn man sie aus der Lösung nimmt, zusammenhalten 1), so können wir die Frage aufstellen, ob nicht diese Risse von den Einschlüssen bedingt werden.

### Zusammenfassung.

- 1. Der Krystall verwandelt sich unter dem Einflusse der Temperaturschwankungen in eine Platte.
- 2. Das gleichzeitige Wachstum und die Auflösung des Krystalles werden in einigen Fällen durch Temperaturschwankungen bedingt.
- 3. Die Temperaturschwankungen erzeugen das Erscheinen neuer Flächen.
- 4. Die Verdickung des Krystalles von unten und die krummen Flächen stehen mit Temperaturschwankungen im Zusammenhang.
- 5. Die Zonarstruktur der Krystalle kann ihre Ursache in den Temperaturschwankungen haben.

Diese Arbeit wurde im krystallographischen Laboratorium des Herrn Prof. G. Wulff in der Moskauer Städtischen Universität ausgeführt.

<sup>4)</sup> Гринаковскій. Диевникъ II. Мендельевскаго свызда 4944. No. 5.

## XVIII. Über die Beziehung zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und äußerer Symmetrie der Krystalle.

Von

#### A. Schubnikow in Moskau.

In meinem Aufsatze über den Einfluß des Übersättigungsgrades auf die Form der Alaunkrystalle 1) wurde flüchtig der Gedanke ausgesprochen, daß die äußere Symmetrie der Krystalle, die in der geometrischen Gleichheit der Flächen einer und derselben einfachen Form und gleicher Lage in bezug auf den Horizont besteht, mehr an den schnell gewachsenen als an den langsam gewachsenen Krystallen zum Ausdruck kommt. In dieser Arbeit werde ich jenen Gedanken mit einer Reihe von quantitativen Versuchen beweisen. Für die Untersuchung wurde Natriumchlorat gewählt. NaClO<sub>3</sub> krystallisiert bei verschiedenen Übersättigungen in einfachen Würfeln. Dieser Umstand macht das Salz, wie man bald sehen wird, besonders günstig für die quantitative Bestimmung der äußeren Symmetrie. Da die Beziehung zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und äußerer Symmetrie gesucht wird, so muß diese Beziehung zahlenmäßig ausgedrückt werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit kann durch den Grad der Übersättigung gemessen werden; die äußere Symmetrie durch das Längenverhältnis der horizontalen Würfelkanten. Im idealen Falle wird dieses Verhältnis gleich eins. Da wir keinen solchen Fall haben können, so wird das Verhältnis immer mehr als eins, wenn wir die größere Länge auf die kleinere als Einheit beziehen. Wollen wir die Abweichung des Bruches von eins den Fehler (ei) des Krystalles nennen. Lassen wir jetzt zu, daß diese Fehler durch Zufälligkeiten bedingt werden, so können wir für die gesuchte Beziehung die Prinzipien der Methode der kleinsten

Quadrate anwenden. Wir nennen also  $\sqrt{\frac{e_1+e_2+e_3+\ldots e_n}{n}}=e$   $(e_1, e_2 \ldots e_n \text{ sind Fehler der Krystalle}, n \text{ aber die Zahl der Krystalle})$ 

<sup>1)</sup> Schubnikow, diese Zeitschr. 53, 433.

welche die Fehler zeigen) den mittleren Fehler und 2 e den wahrscheinlichen Fehler eines Krystalles. Aus allem, was wir oben gesagt haben, folgt von selbst die Methode der Arbeit. Man muß eine möglichst große Zahl von Krystallen bei verschiedenen Übersättigungen züchten, ihre Fehler bestimmen, den mittleren und den wahrscheinlichen Fehler berechnen und sie in Beziehung mit dem Grad der Übersättigung bringen. Die Übersättigung wurde durch ein empfindliches Aräometer gemessen, die Längen der Krystalle mit einem Dickenmesser. Die Fehler der Messung selbst sind so klein im Vergleich zu denen der Krystalle, daß man sie vernachlässigen kann. wurden fünf Versuche gemacht; jeder von ihnen verlief folgendermaßen. Eine noch heiße Lösung von NaClO3 wurde in einen Wasserthermostat gestellt, dessen Temperatur auf 24,5° C gehalten wurde; nach 1-2 Stunden wurde das Krystallisiergefäß geöffnet, über der Lösung eine geringe Menge von NaClO3 zerstäubt und das Krystallisiergefäß zugedeckt. Nachdem die Krystalle 2-4 mm groß geworden waren, wurden sie herausgenommen und gemessen. In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Versuche zusammengestellt. Unter Versuchsdauer wird in den Tabellen die Zeit verstanden, die vom Momente der Bestäubung bis zum Momente des Herausnehmens der Krystalle verflossen war.

Tabelle I. Versuchsdauer = 3 Stunden.  $d_1$  und  $d_2$  = Längen der Krystalle in  $\frac{1}{100}$  mm. Der Übersättigungsgrad =  $5,6^{\circ}$  in 400 ccm der Lösung.

oborowing angograd — o,o in roo oom dor booding.												
Nr.	$d_1$	$d_2$	$\left  rac{d_1}{d_2}  ight $	Nr.	di	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	
4	307	290	1,06	24	264	120	2,18	4.4	305	294	4,05	
2	443	369	4,20	22	188	188	1,00	42	287	286	4,00	
3	323	301	1,07	23	383	124	3,09	43	287	284	1,02	
4	325	308	1,06	24	386	130	2,97	44	305	227	4,34	
5	293	290	1,01	25	258	229	1,13	45	249	227	4,40	
6	284	283	4,00	26	320	290	1,10	46	298	253	4,18	
7	297	295	4,04	27	340	297	1,04	47	425	305	4,39	
8	312	307	1,02	28	307	304	1,01	48	658	277	2,38	
9	302	297	1,02	29	322	348	4,04	49	320	232	4,38	
40	348	307	1,04	30	304	302	4,04	50	309	308	4,00	
4.4	342	303	4,03	34	300	298	4,04	54	264	237	4,40	
42	297	286	4,04	32	294	-288	1,01	52	295	286	4,03	
43	304	297	1,01	33	299	298	1,00	53	318	340	4,03	
4.4	285	279	1,02	34	304	292	4,04	54	302	279	4,08	
4.5	343	291	4,08	35	372	299	1,24	55	302	293	1,03	
16	295	295	1,00	36	305	297	1,03	56	310	340	1,00	
47	303	292	1,04	37	329	287	1,15	57	244	234	1,03	
48	314	304	1,02	38	297	284	1,05	58	312	294	1,07	
49	261	247	4,06	39	349	300	1,06	59	244	230	1,05	
20	249	240	1,04	40	287	275	1,04	60	297	278	1,07	

Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$
61	293	293	1,00	66	300	246	1,22	74	289	187	1,55
62	295	295	1,00	67	307	243	1,26	72	352	437	2,57
63	292	279	1,05	68	352	287	1,23	73	432	180	2,40
64	259	243	1,06	69	314	123	2,55				
65	242	240	1,01	70	266	434	4,99				

Mittlerer Fehler = 0,530. Wahrscheinlicher Fehler = 0,353.

 $\label{eq:Tabelle II.} Tabelle \ II.$  Versuchsdauer = 5 Stunden. Übersättigungsgrad = 4,6°.

							0	0 0			
Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$
4	308	285	1,08	33	311	280	1,11	65	292	291	1,00
2	303	291	1,04	34	305	299	1,02	66	342	284	1,14
3	345	347	1,09	35	319	292	1,09	67	299	283	1,06
4	300	290	4,03	36	325	290	1,12	68	343	279	1,23
5	316	306	1,03	37	348	309	4,03	69	344	299	1,04
6	339	316	1,07	38	334	303	1,09	70	323	290	4,44
7	308	297	1,04	39	334	328	1,02	74	323	344	1,04
8	325	321	1,01	40	333	326	4,02	72	350	345	1,11
9	345	302	1,04	4.1	306	303	4,04	73	346	297	1,06
40	304	301	1,04	42	294	292	1,01	74	338	347	4,07
4.4	338	322	4,05	43	292	292	1,00	75	336	347	1,06
12	308	290	1,06	44	332	299	1,11	76	347	297	4,07
13	326	349	1,02	45	350	340	1,13	77	344	292	1,07
4.4	324	347	1,02	46	345	347	1,09	78	324	302	4,06
45	285	284	1,00	47	302	287	1,05	79	284	277	1,04
46	333	299	4,14	48	309	307	1,01	80	444	264	4,70
47	346	287	1,10	49	343	317	1,08	84	399	478	2,30
48	312	287	1,09	50	432	355	1,22	82	274	254	4,07
49	305	290	1,05	54	305	284	1,07	83	475	228	2,08
20	297	297	1,00	52	328	263	4,25	84	444	153	2,69
21	307	304	1,04	53	268	266	1,01	85	398	156	2,55
22	299	277	1,08	54	287	273	1,05	86	248	219	4,43
23	320	309	1,04	55	324	346	1,02	87	450	458	2,85
24	346	318	1,09	56	314	285	1,10	88	799	368	2,17
25	330	329	1,00	57	258	257	1,00	89	628	306	2,05
26	343	296	1,06	58	299	272	4,40	90	285	244	1,47
27	343	286	1,09	59	278	278	4,00	94	474	333	1,44
28	322	304	1,07	60	265	252	1,05	92	256	254	1,04
29	294	293	1,00	64	325	266	1,22	93	408	454	2,70
30	340	316	1,08	62	326	292	1,12	94	329	483	4,80
34	259	255	1,02	63	285	284	4,00	95	346	453	2,26
32	328	309	1,06	64	399	164	2,43				<u> </u>
02	020		Mi		Fahlar .	,	,				

Mittlerer Fehler = 0,486. Wahrscheinlicher Fehler = 0,353.

 $\label{eq:Tabelle III.} Tabelle \ III.$  Versuchsdauer = 11 Stunden. Übersättigungsgrad = 3,6°.

Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d^1}{d_2}$
4	472	441	1,07	27	413	383	1,08	53	467	242	1,93
2	465	457	1,02	28	366	345	1,06	54	369	358	4,03
3	475	448	1,06	29	359	353	1,02	55	394	080	4,92
4	414	359	1,13	30	375	356	4,06	56	460	171	2,69
5	456	443	1,03	31	339	334	1,02	57	432	484	2,34
6	435	379	1,15	32	323	293	1,10	58	265	223	1,19
7	424	344	1,23	33	343	324	1,06	59	223	217	1,03
8	397	395	4,04	34	448	495	2,29	60	238	219	1,09
9	412	404	1,02	35	343	254	4,35	64	235	215	1,09
40	410	399	4,03	36	304	267	1,14	62	384	124	3,07
1.4	399	354	1,14	37	340	281	1,21	63	240	220	1,09
12	401	206	1,95	38	362	349	1,04	64	278	207	1,33
43	386	164	2,40	39	438	098	4,47	65	287	211	4,36
14	348	345	1,01	40	286	275	1,04	66	233	204	4,44
15	375	358	1,05	4.4	333	327	1,02	67	298	231	1,29
16	396	390	1,04	42	288	278	1,04	68	213	203	4,05
47	364	343	1,15	43	407	206	1,97	69	233	210	4,44
48	375	347	1,08	44	549	248	2,22	70	199	453	1,30
49	374	359	1,04	45	497	373	1,33	74	210	203	1,03
20	359	328	1,09	46	884	301	2,92	72	225	188	4,19
24	391	369	1,06	47	386	353	1,09	73	220	203	1,08
22	456	247	1,85	48	504	443	3,14	74	303	446	2,61
23	220	243	1,03	49	285	134	2,12	75	377	200	1,88
24	245	139	1,76	50	444	145	2,85	76	520	058	8,98
25	216	201	4,07	54	337	190	1,77				
26	232	134	1,73	52	328	259	1,28		1		

Mittlerer Fehler = 0,843. Wahrscheinlicher Fehler = 0,562.

 $\label{eq:Tabelle IV.} Tabelle \ IV.$  Versuchsdauer = 20 Stunden. Übersättigungsgrad = 2,6°.

Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$
4	454	406	1,12	10	394	374	1,05	19	342	318	1,08
2	409	389	1,05	11	370	325	1,14	20	319	299	1,07
3	440	402	1,02	42	345	286	4,40	21	319	263	1,21
4	389	374	1,05	43	309	287	1,08	. 22	286	280	1,02
5	453	370	1,22	14	297	267	1,11	23	347	292	1,09
6	442	449	1,05	15	346	279	4,24	24	312	303	1,03
7	409	336	1,22	4.6	473	374	1,27	25	319	293	1,09
8	406	394	1,04	4.7	405	387	1,05	26	322	303	1,06
9	409	393	1,04	18	368	323	1,14	27	338	306	1,10

Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$
28	288	271	1,06	48	357	068	5,19	68	352	345	1,02
29	270	197	1,37	49	505	192	2,63	69	422	297	1,42
30	353	350	1,01	50	203	163	1,25	70	535	149	3,59
31	385	384	4,04	54	310	257	1,20	74	292	243	1,20
32	423	372	1,14	52	265	238	4,44	72	514	192	2,68
33	334	434	2,55	53	346	238	1,45	73	310	202	1,53
34	684	404	1,69	54	294	218	1,35	74	350	141	2,48
35	362	361	1,00	55	474	321	1,47	75	452	178	2,52
36	318	293	1,09	56	655	175	3,74	76	975	385	2,53
37	414	396	1,05	57	548	205	2,67	77	586	083	2,50
38	394	387	1,01	58	537	466	1,15	78	253	208	3,40
39	398	378	1,05	59	384	375	1,02	79	234	175	1,35
40	748	275	2,72	60	344	332	1,03	80	476	474	4,00
4.4	282	246	4,45	64	374	346	1,08	84	367	157	2,34
42	352	433	2,65	62	502	290	1,73	82	429	195	2,20
43	258	251	1,03	63	367	326	1,12	83	267	131	2,04
44	294	270	1,08	64	322	309	1,04	84	234	212	1,09
45	365	270	1,35	65	377	373	1,01	85	195	195	4,00
46	354	317	1,14	66	338	284	1,20				
47	338	149	2,27	67	400	349	1,15				

Mittlerer Fehler = 0,919. Wahrscheinlicher Fehler = 0,613.

Tabelle V. Versuchsdauer = 48 Stunden. Übersättigungsgrad = 4,6°.

Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_{i}$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$	Nr.	$d_1$	$d_2$	$\frac{d_1}{d_2}$
4	403	448	3,44	18	350	294	1,19	35	276	273	1,01
2	297	108	2,75	19	259	252	1,03	36	252	182	1,38
3	730	322	2,27	20	296	218	1,35	37	291	287	1,01
4	407	367	4,44	21	280	253	1,10	38	327	187	2,34
5	347	272	1,31	22	269	228	1,18	39	224	220	1,00
6	343	294	1,06	23	288	287	1,00	40	217	213	1,02
7	294	279	1,04	24	308	279	1,10	41	293	184	1,60
8	335	272	1,23	25	295	282	1,05	42	277	259	1,07
9	423	348	1,22	26	295	269	1,10	43	265	220	1,20
10	284	275	1,02	27	284	214	4,33	44	205	192	1,07
4.4	318	252	1,26	28	273	245	1,11	45	187	168	1,11
12	260	214	1,21	29	294	276	1,06	46	219	168	1,30
43	325	284	1,38	30	276	241	1,15	47	305	147	2,07
4.4	294	272	1,08	34	255	245	1,04	48	563	094	6,16
45	265	253	1,05	32	261	226	1,15	49	255	433	1,92
16	379	325	1,17	33	261	232	1,12	50	230	062	3,74
17	285	283	1,01	34	247	226	1,09	51	364	083	4,35

Mittlerer Fehler = 1,092. Wahrscheinlicher Fehler = 0,728. 272 A. Schubnikow. Über die Beziehung zwischen Wachstumsgeschwindigkeit usw.

Indem wir die mittleren und die wahrscheinlichen Fehler mit den Übersättigungen zusammenstellen, erhalten wir folgende Tabelle.

Tabelle VI.

Nr. des Versuches	Übersättigung	Mittlere Fehler	Wahrscheinl. Fehler		
1	5,6	0,530	0,353		
2	4,6	0,486	0,324		
3	3,6	0,843	0,562		
4	2,6	0,949	0,613		
5	4,6	1,092	0,728		

Aus der Tabelle ersehen wir klar, daß die äußere Symmetrie mit wachsender Übersättigung wächst, das heißt: der Fehler des Krystalles nimmt ab mit der Zunahme der Übersättigung.

Krystallographisches Laboratorium der Moskauer Städtischen Schaniawski-Universität.

# XIX. Über einige neue krystallographische Apparate.

Von

#### F. Stöber in Gent.

(Hierzu 14 Textfiguren und Tafel IX.)

Im folgenden sollen einige neue Apparate beschrieben werden, welche ich zum Teil schon längere Zeit benutze und die sich praktisch gut bewährt haben.

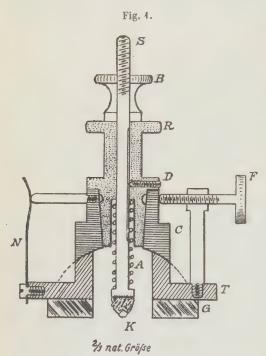
#### 1. Krystallträger für Totalreflektometer.

Bei totalreflektometrischen Messungen begegnet man bekanntlich immer der Schwierigkeit, die zu untersuchende Fläche genau parallel zu der ebenen Fläche der Halbkugel einzustellen. Selbst wenn die Platten oder Krystalle verhältnismäßig groß sind, besteht diese Schwierigkeit, und handelt es sich erst um kleine Platten, so muß man von vornherein auf eine richtige Einstellung derselben verzichten. Der durch die unrichtige Einstellung gemachte Fehler kann zwar durch Doppelmessung, wie bekannt, eliminiert werden, aber das ist doch umständlich und erschwert die Untersuchung. Deshalb wird eine Vorrichtung, die gestattet, eine einzelne, wenn auch noch so kleine Krystallsläche, parallel zur ebenen Fläche der Halbkugel einzustellen, gute Dienste leisten; eine solche Vorrichtung ist in Fig. 4 im Durchschnitt in doppelter Größe gezeichnet1). Dieselbe besteht aus der runden Trägerplatte T, auf deren Unterseite die zylinderförmig ausgedrehte Glasplatte G aufgekittet ist; an seinem oberen Teile ist T durch eine Zylinderfläche begrenzt und auf dieser Zylinderfläche kann sich C um eine zur Zeichnungsebene senkrechte Axe drehen. Diese Drehung von C wird bewirkt durch die Schraube F, welcher auf der diametral gegenüberliegenden Seite die Feder N entgegenwirkt. C wird durch zwei in der zur Zeichnungs-

<sup>4)</sup> Alle hier beschriebenen Apparate, mit Ausnahme der unter 2. erwähnten Vorrichtung, wurden nach meinen Zeichnungen von der Firma R. Fuess in Berlin hergestellt.

274 F. Stöber.

ebene senkrechter Vertikalebene gelegene, also in der Figur nicht sichtbare Spiralfedern gegen den Träger T gedrückt. In C dreht sich der Konus R; derselbe kann durch eine nicht gezeichnete Klemmschraube, die in die ringförmige Ausdrehung von R greift, an C festgeklemmt werden. In R endlich liegt der eigentliche Krystallträger, die Stahlaxe S; diese kann mit Hilfe der Schraubenmutter B, der die Spiralfeder A entgegenwirkt, in der Richtung der Axe der Vorrichtung verschoben werden; daß bei dieser Ver-



schiebung keine Drehung stattfindet, verhindert der kleine Dorn D, der in eine Längsrinne von S eingreift.

Der Konus R kann also zwei Bewegungen ausführen: eine vollständige Umdrehung um seine Axe mit Hilfe des Knopfes R, und eine beschränkte Drehung um eine zur Zeichnung senkrechte Axe mit Hilfe der Schraube F.

Der Krystall K wird in passender Stellung mit etwas Wachs auf dem Tischchen von S befestigt und nach dem Augenmaß möglichst genau so gerichtet, daß die zu untersuchende Fläche schon annähernd parallel zur unteren Fläche von G steht. Darauf wird der kleine Apparat mittelst eines Stiftes, der

in den unteren Rand von T senkrecht zur Zeichnungsebene eingeschraubt ist, auf ein gewöhnliches Fuess'sches Goniometer gesetzt. Mit Hilfe der Justiervorrichtungen des Goniometers wird dann zunächst der Reflex der unteren Fläche von G eingestellt; diese Fläche ist etwas rauh geschliffen, sodaß sie zwar noch ein sehr scharfes, aber nur lichtschwaches Bild des Spaltes gibt. Darauf dreht man R um seine Axe, bis das Spiegelbild der zu untersuchenden Fläche auf den Horizontalfaden des Fernrohres fällt, und bringt dann endlich dieses Bild durch Drehen der Schraube F zur Koincidenz mit dem Reflex von G. Jetzt ist die zu untersuchende Fläche genau parallel zur unteren Fläche von G; damit sie auch annähernd in die Ebene der unteren G-Fläche fällt, braucht man nur noch den Knopf B in entsprechender Weise zu drehen: man dreht den inneren Konus des

Goniometers so, daß die untere G-Fläche als vertikale Linie erscheint, und stellt darauf mit Hilfe von B die Krystallfläche so ein, daß sie in diese

Linie fällt. Um sicher zu sein, daß die Krystallsläche nicht über die G-Fläche hervorragt, ist es gut, die letztere Fläche eine Spur vorstehen zu lassen.

Diese Einstellung des Krystalles nimmt nur sehr wenig Zeit in Anspruch.

Ist der Krystall so eingestellt, so benetzt man ihn mit einem Tropfen einer passenden, starkbrechenden Flüssigkeit und setzt dann die Vorrichtung auf die Halbkugel des Totalreflektometers; damit die Luft hierbei leicht entweichen kann, ist die Trägerplatte T an drei Stellen durchbohrt.

Man kann so nicht allein kleine Krystalllamellen, sondern auch sehr kleine Krystalle, und zwar auf ihren verschiedenen Flächen, totalreflektometrisch untersuchen. Da die inneren und die äußeren Randflächen von

Fig. 2.



G poliert sind, so kann man das Licht auch streifend einfallen lassen. Die Fig. 2 zeigt eine Photographie der Halbkugel des Fuess'schen Totalreflektometers mit dem hier beschriebenen Krystallträger.

# 2. Hilfsvorrichtung zum Justieren der Halbkugel des Totalreflektometers.

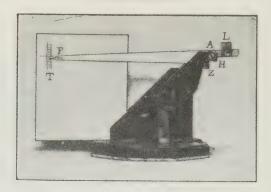
Da die Genauigkeit der totalreslektometrischen Messungen wesentlich von der guten Justierung der Halbkugel abhängt, so sollte diese Justierung vor jeder Messung geprüft werden. Wenigstens sollte man sich überzeugen, daß die Drehungsaxe der Halbkugel erstens durch den Mittelpunkt der Halbkugel geht und zweitens auf der Plansläche der letzteren senkrecht steht, denn man kann beobachten, daß die Stellung der Halbkugel gerade diese beiden Bedingungen nicht immer genau erfüllt. Die gewöhnlich angewandten Versahren zur Prüfung der Halbkugeljustierung in bezug auf die beiden erwähnten Bedingungen sind teils umständlich und mühsam, teils nicht sehr genau; ich habe deshalb eine sehr einfache Vorrichtung herstellen lassen, mit der sich die Prüfung der Halbkugelstellung sehr bequem und rasch ausführen läßt.

Die Fig. 3 zeigt dieselbe in perspektivischer Ansicht (etwa  $\frac{1}{6}$  natürl. Größe): sie besteht aus einem etwa 35 cm langen Hebel aus Aluminiumblech (Fig. 4), dessen Axe A sich auf einen breiten, mit einer dicken Bleiplatte beschwerten Fuß aus starkem Eichenholz stützt und sich mit

276 F. Stöber.

konischen Spitzen in verstellbaren Lagern sehr leicht und doch sicher dreht. Der kleine Arm des Hebels hat in geringer Entfernung (etwa 10 mm) von der Axe zwei rechtwinkelige Ausschnitte H und Z, die durch aufgenietete Messingplättchen verstärkt sind. L ist ein Laufgewicht, das durch eine Schraube festgeklemmt werden kann. Der lange Hebelarm läuft in eine

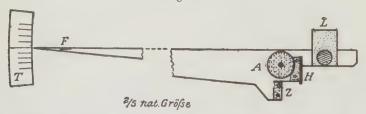
Fig. 3.



feine Spitze aus und spielt vor einer Teilung T; F ist ein kleiner, rechtwinkeliger Ausschnitt, über den in der Längsrichtung des Hebels ein feiner Kokonfaden gespannt ist.

Will man nun prüfen, ob die Drehaxe der Halbkugel genau durch den Mittelpunkt der letzteren geht, so stellt man die Vorrichtung in passender

Fig. 4.



Weise neben das Totalreflektometer und befestigt das Gewicht L so, daß das Messingplättchen Z sich leicht an den Rand der Halbkugel anlegt; dreht man dann die Halbkugel um ihre Axe, so zeigt die Hebelspitze keine Bewegung, wenn die in Rede stehende Bedingung erfüllt ist.

Soll dagegen geprüft werden, ob die Drehungsaxe der Halbkugel auf deren Planfläche senkrecht steht, so stellt man das Gewicht L so ein, daß die vorstehende Kante von H auf dem äußeren Rande der Planfläche ruht: bleibt die Hebelspitze bei einer vollen Umdrehung der Halbkugel unbeweglich, so ist auch diese Bedingung erfüllt.

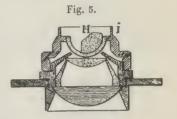
Man kann also sehr bequem, durch einfache Verschiebung des Gewichtes L von der einen Justierung zur anderen übergehen.

Für die Rohjustierung kann die Bewegung der Hebelspitze an der Teilung T beobachtet werden; für die Feinjustierung aber wird die Teilung T entfernt und ein horizontalgestelltes Mikroskop mit etwa 40 bis 50 facher Vergrößerung auf den Kokonfaden des Fensters F eingestellt.

#### 3. Kondensor mit Immersionsbecken.

Bei der optischen Untersuchung der Krystalle bietet bekanntlich die Immersion in gewissen Fällen besondere Vorteile, die natürlich noch mehr hervortreten, wenn der Krystall in der Flüssigkeit, wenigstens in beschränk-

tem Maße, gedreht werden kann. Von diesem Gedanken ausgehend, habe ich einen Kondensor mit Immersionsbecken I und drehbarer Halbkugel H herstellen lassen. Die Fig. 5 zeigt einen vertikalen Durchschnitt dieses Kondensors: er besteht aus drei übereinanderliegenden Linsen, von denen die letztere halbkugelförmig ist und sich in einer entsprechenden Hohlkugel drehen läßt. Der Hauptbrennpunkt der drei Linsen liegt



1/2 nat. Große

in der Plansläche der kleinen Halbkugel; wird die untere Linse abgeschraubt, so verschiebt sich der Brennpunkt um 2 mm nach oben, und ist nur die obere Linse mit ihrer Hohlkugel vorhanden, so liegt er 6,2 mm höher als die Plansläche der Linse. Durch Einschalten einer besonderen Beleuchtungslinse über dem Polarisator sinkt natürlich der Brennpunkt.

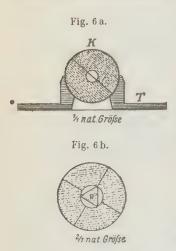
Der kleine Krystall wird mit einem Tröpfehen einer wässerigen Lösung von Seccotine 1) genau in der Mitte auf die Planfläche der Halbkugel geklebt, und dann die letztere nach Benetzung ihrer Kugelfläche mit Zedernholzöl in die Hohlkugel gelegt. Die Halbkugel läßt sich so bequem in allen Richtungen drehen und man kann so den Krystall unter dem Mikroskop zunächst in Luft untersuchen und in die gewünschte Stellung bringen. Will man darauf zur Immersion übergehen, so muß man die Halbkugel zunächst feststellen, weil sie sonst in der Flüssigkeit leicht wieder zurücksinkt: man kann sie durch ein Wachskügelchen festkleben, man kann aber auch zwei gut runde Schrotkügelchen von passender Größe in das Becken legen; diese rollen immer an die tiefste Stelle und erschweren durch ihr Gewicht die freiwillige Drehung der Halbkugel. Nach Beendigung der Untersuchung entfernt man die Immersionsflüssigkeit am besten durch Absaugen mit einer Pipette.

<sup>4)</sup> Flüssiger, in Zinntuben käuflicher Klebstoff.

F. Stöber.

#### 4. Glasvollkugel mit Drehapparat.

Der unter 3. beschriebene Kondensor gestattet, wenigstens bei nicht zu großen Drehungswinkeln der Halbkugellinse, starke Vergrößerungen anzuwenden, läßt hingegen nur eine beschränkte Drehung des Krystalles zu; für gewisse Untersuchungen ist aber eine starke Vergrößerung keineswegs erforderlich, während andererseits eine allseitige, unbeschränkte Drehung des Krystalles sehr erwünscht erscheint. In solchen Fällen kann man mit Vorteil eine Glasvollkugel (K Fig. 6a) anwenden; diese Kugel setzt sich aus



zwei Halbkugeln zusammen; in ihrer Mitte ist ein kugelförmiger, konzentrischer Hohlraum von 3 mm Durchmesser aus der Kugel herausgeschliffen.

Zur Befestigung des Krystalles im Innern des Hohlraumes benutzt man kleine dreiseitige Glasplättchen (Fig. 6 b) die man aus einem Deckglas schneidet und an den Ecken mit der Stichflamme des Lötrohres leicht anschmilzt. Diese Plättchen müssen je nach der Größe des zu untersuchenden Krystalles mehr oder weniger tief in den Hohlraum gelegt werden, und also für verschieden große Krystalle auch verschiedene Größe haben; es ist deshalb gut, sich gleich eine ganze Reihe solcher Plättchen in den verschiedenen Größen herzustellen.

Ein passendes Plättchen wird nun an seinen Ecken mit einer Spur einer wässerigen »Seccotine«-Lösung benetzt und in den Hohlraum der einen Halbkugel gelegt; darauf wird der kleine Krystall oder ein Bruchstück desselben ebenfalls an einer Stelle mit Seccotinelösung befeuchtet und dann genau in der Mitte des Hohlraumes auf das Plättchen gebracht. Auf der Planfläche der einen Halbkugel sind zwei zueinander senkrechte Durchmesser eingeritzt, sodaß sich der Mittelpunkt der Kugel auch nach dem Augenmaß leicht finden läßt; um aber sicher zu sein, daß der Krystall sich genau in der Mitte der Halbkugel befindet, legt man die letztere auf den kleinen metallischen Träger T (Fig. 6a) und bringt sie so auf den Objekttisch des Mikroskopes; man stellt jetzt den Hohlraum konzentrisch mit dem Kreuzungspunkt der Fäden ein und verschiebt, wenn nötig, den Krystall so lange, bis er mit diesem Punkt zusammenfällt. Ist das geschehen, so füllt man in die kleinen halbkugelförmigen Hohlräume der beiden Kugelhälften eine passende Flüssigkeit, — meistens ist Zedernholzöl (n=4,515) sehr bequem — und legt die Halbkugeln dann konzentrisch aufeinander. Das muß natürlich so geschehen, das keine Luft in die Flüssigkeit tritt und Blasen bildet: man hält zu diesem Zwecke die ebenen Flächen der Halbkugeln in horizontaler

Lage in geringer Entfernung genau übereinander, bringt sie dann so nahe zusammen, daß sich die gewölbten Flüssigkeitsoberflächen fast berühren, was man durch Visieren in Augenhöhe leicht erkennt, und klappt sie endlich durch einen Stoß zusammen, sodaß die ausspritzende Flüssigkeit den Eintritt der Luft verhindert; bei einiger Übung gelingt das ohne Schwierigkeit.

Die Glaskugel wird darauf auf den Träger T (Fig. 6a) und der letztere auf den Objekttisch des Mikroskopes gesetzt, zentriert und mit den gewöhnlichen Klemmen festgeklemmt; da sich die Glaskugel frei um ihren Mittelpunkt drehen läßt, so kann der Krystall in allen Richtungen sowohl im konvergenten wie auch im parallelen Lichte untersucht werden.

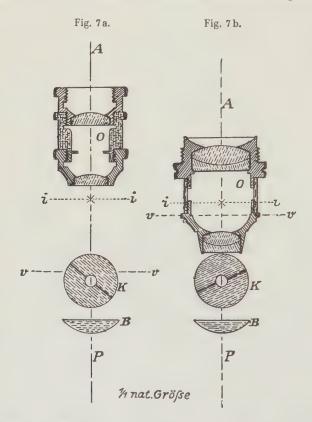
Im parallelen Lichte lassen sich die gewöhnlichen Messungen, der Auslöschungswinkel, Gangunterschiede usw., besser ausführen als bei der Untersuchung in Luft, da die Reflexionen an den Grenzflächen, die in freiliegenden Krystallen so vielfach auftreten und sehr störend sind, hier fortfallen oder doch stark zurücktreten.

Besonders vorteilhaft ist diese Vollkugel aber für die Untersuchung kleiner und kleinster Krystalle oder Körnchen im konvergenten Lichte. Zwischen gekreuzten Nicols entwickelt die obere Hälfte der Kugel in der Entfernung von 14,4 mm von ihrem Scheitelpunkte ein kleines Interferenzbild, das aber wegen der Kleinheit der Krystalle mit bloßem Auge nicht sichtbar ist, weil das Auge weder die isochromatischen Kurven noch auch die Isogyren auf dem dunklen Hintergrunde, der nur durch den punktförmigen Krystall erhellt wird, zu erkennen vermag. Man kann dieses Interferenzbild aber leicht durch ein schwaches Objektiv sichtbar machen und dabei so verfahren, wie es die Figuren 7a und 7b zeigen. In Fig. 7a (P = Polarisator, B = Beleuchtungslinse, K = Glaskugel mit Krystall,O = Objektiv, A = Analysator, i = reelles Interferenzbild, v = virtuellesInterferenzbild) ist ein schwaches Objektiv (Hauptbrennweite = 26 mm) angewandt, das ganz wie eine Lupe wirkt und ein etwas vergrößertes, tiefer gelegenes, virtuelles Bild der Interferenzfigur gibt. In Fig. 7b dagegen ist ein etwas stärkeres Objektiv (Hauptbrennweite = 24 mm) so tief gesenkt, daß die Frontlinse desselben den Scheitel der Kugel fast berührt und so mit der oberen Hälfte der letzteren zu dem Kollektorsystem zusammentritt, das in i (in einer Entfernung von 13 mm vom Scheitel der Kugel) ein reelles Interferenzbild erzeugt; die obere Linse des Objektives übernimmt in diesem Falle die Rolle der Lupe. Blickt man durch einen Aufsatznicol, so befinden sich die virtuellen Bilder bei der gewöhnlichen Länge des Mikroskoptubus ungefähr in der richtigen Sehweite und erscheinen sehr scharf. Da das Gesichtsfeld aber nur sehr klein ist, so überblickt man immer nur einen Teil des Interferenzbildes und man muß die Kugel drehen, um nach und nach alle Teile des Bildes ins Gesichtsfeld zu

280 F. Stöber.

bringen. Die Beleuchtungslinse hat eine Brennweite von 10,6 mm, ihr Brennpunkt liegt im Zentrum der Kugel; diese Linse kann auch fortfallen, ihre Entfernung hat aber eine Lichtschwächung zur Folge.

Diese einfache Vorrichtung gestattet winzige Krystalle und Krystallkürnchen oder Splitter im konvergenten Lichte zu untersuchen, und zwar in allen Richtungen, und sie bietet noch den Vorteil, daß man durch Einsetzen des Okulars und passendes Einstellen des Mikroskopes immer den



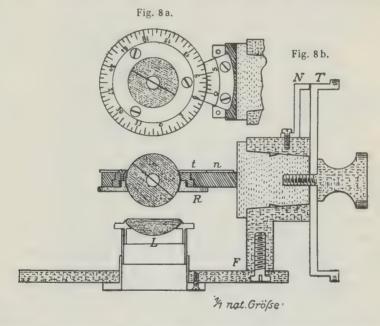
Krystall selbst in passender Vergrößerung beobachten und so feststellen kann, durch welche Fläche z. B. ein Axenbild sichtbar wird usw. Für die Bestimmung des optischen Zeichens zweiaxiger Krystalle muß man natürlich eine der von Becke¹) und G. Cesàro²) angegebenen Methoden wählen, welche gestatten, diese Bestimmung mit Hilfe eines einzigen Axenbildes auszuführen.

<sup>1)</sup> Tschermak's Min. u. Petrogr. Mitt. 1905, 24, 31. Ref. diese Zeitschr. 42, 644.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 1908, 45, 208.

Sind die Krystalle sehr klein (0,2 — 0,3 mm und kleiner), so wählt man zu den konoskopischen Beobachtungen am besten die in Fig. 7b angegebene Objektivstellung; die Brennweite der Frontlinse des Objektives der Fig. 7b beträgt, von der Plansläche abgemessen, 16,7 mm; der untere Brennpunkt dieser Linse fällt fast mit dem unteren Brennpunkt der oberen Glaskugelhälfte zusammen. Für größere Krystalle gibt die Glaskugel auch mit einem schwachen Objektiv in der Stellung der Fig. 7a schöne Bilder.

Soll die Glaskugel zu Axenwinkelmessungen dienen, so benutzt man den einfachen Drehapparat Fig. 8 a und 8 b (F = Fuß, L = Beleuchtungs-linse, T = Teilkreis, N = Nonius), welcher auf dem Objektische eines

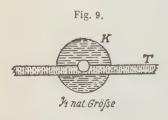


Mikroskopes festgeklemmt und so justiert wird, daß der Krystall genau im Zentrum des Gesichtsfeldes liegt. Man schraubt den Ring R ab, legt die Kugel in ihren plattenförmigen Halter und bringt den Ring wieder an seine Stelle. Die Kugel kann sich dann in allen Richtungen drehen, und sie kann auch, ohne ihre Lage in bezug auf die Fassung zu verändern, eine ganze Umdrehung um die Normale der Halterplatte ausführen; die Winkel, um die sie so gedreht wird, können an dem Nonius n des kleinen Teilkreises t (Fig. 8a) in Graden abgelesen werden. Diese besondere Drehung der Kugel ist nicht unbedingt erforderlich, erleichtert aber doch die Einstellung der optischen Axen, da sich die Kugel in ihrer Fassung wohl sehr leicht um horizontale Axen, aber schwieriger um die vertikale Axe drehen läßt.

282 F. Stöber.

Man richtet die Kugel so, daß die Ebene der optischen Axen senkrecht auf der Drehaxe des Apparates steht und daß natürlich die Axenstrahlen nicht in der ringförmigen Fassung austreten. Die Fadenkreuze legt man in die Horizontalebenen i-i (Fig. 7a und 7b); benutzt man die in Fig. 7a gezeichnete Anordnung, so schiebt man über das Objektiv ein gut passendes Röhrchen, in dessen vorstehendem Teile das Fadenkreuz angebracht ist.

Handelt es sich darum, den Axenwinkel in ganzen Krystallen oder kleinen Krystallkörnern usw. zu messen, so muß selbstverständlich der Brechungsexponent der den Krystall umgebenden Flüssigkeit möglichst genau gleich dem mittleren Brechungsexponenten des Krystalles sein, und in diesem Falle ergibt dann die Messung sofort den wahren Axenwinkel. Da neuerdings der mittlere Brechungsexponent der Krystalle häufig gerade



nach der Eintauchmethode ermittelt wird, so bietet das Auffinden der richtigen Flüssigkeit keinerlei Schwierigkeiten. Liegt aber eine kleine, zur spitzen Bisektrix senkrechte Platte vor, so benutzt man irgend eine Flüssigkeit (am besten Zedernholzöl) und berechnet dann nach der bekannten Formel den wahren Axenwinkel aus dem gemessenen Winkel, dem mittleren

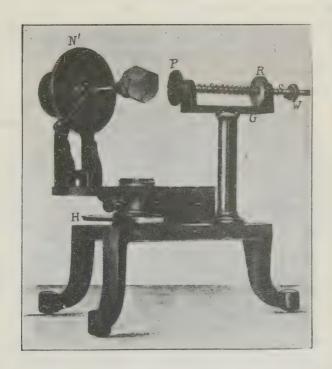
Brechungsexponenten des Krystalles und dem Brechungsexponenten der Flüssigkeit. Die Krystalle oder Krystallkörner, die zu Axenwinkelmessungen dienen sollen, müssen besonders vorsichtig aufgeklebt werden: die Lösung des Klebstoffes muß sehr verdünnt sein und man darf davon nur so viel als eben nötig nehmen, sodaß das Krystallkorn nur in einzelnen Punkten angeklebt ist und zwischen ihm und dem Glasplättchen keine keilförmigen Schichten entstehen.

Anstatt des eben beschriebenen, besonderen Drehapparates kann man auch den v. Fedorow'schen Universaldrehapparat benutzen: man braucht die Objektträgerplatte dieses Apparates nur durch eine andere (auswechselbare) Platte zu ersetzen, in deren Zentrum eine passende Metallfassung für die Glaskugel angebracht ist; man kann die Metallfassung auch vermeiden und die Objektträgerplatte T so einrichten, wie es die Fig. 9 zeigt. Dadurch wird jedoch die Glaskugel festgelegt und der Krystall kann dann nicht mehr, unabhängig von den Drehbewegungen des Apparates, in eine für die Beobachtung besonders günstige Lage gebracht werden. Aber mit jeder der beiden Trägerplatten wird die Glaskugel gestatten, die klassischen Untersuchungen der v. Fedorow'schen Universalmethode auch auf lose Krystalle und Krystallkörner auszudehnen.

# 5. Großes Anlegetheodolitgoniometer mit Vorrichtung zum Schneiden von Modellen.

Ein robust gebautes, größeres Anlegetheodolitgoniometer kann vielfache Verwendung finden. Die Fig. 40 zeigt ein solches Instrument in  $\frac{3}{7}$  natürlicher Größe (Höhe 30 cm, größte Breite 38 cm). In einem schweren Dreifuße dreht sich um eine vertikale Axe der Teilkreis H und auf letzterem ist an einem Knie der Vertikalkreis V befestigt; beide Teilkreise können

Fig. 40.

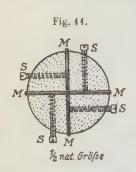


durch Klemmschrauben festgestellt werden. An zwei Nonien (N, N') lassen sich die Drehungswinkel mit einer Genauigkeit von 5' ablesen. Der zu messende Krystall K wird auf einer Stahlaxe befestigt, die sich in der Bohrung des Kreises V verschieben und durch die Schraube D festklemmen läßt.

Auf einem (etwas vorstehenden) Fuß ist die Gabel G aufgeschraubt, die in der Höhe der Axe des Kreises V den Schieber S trägt; letzterer kann durch leichten Druck vorgeschoben werden, wird aber durch eine Spiralfeder immer wieder zurückgeworfen und trägt an seinem vorderen Ende die senkrechte Anlegeplatte P.

284 F. Stöber.

Das Goniometer kann zunächst in Vorlesungen in anschaulicher Weise zur Demonstration der Theodolitmethode verwandt werden. Ferner dient es im Laboratorium zu Übungszwecken, zu Messungen größerer Krystalle und dergleichen; zu Messungen eignet sich das Instrument vorzüglich, weil die Anlegeplatte P immer dieselbe Richtung hat und man so ein für alle Male eine zum genauen Visieren besonders günstige Stellung wählen kann. Endlich kann das Goniometer in einfacher Weise zum Schneiden von Modellen benutzt werden. Zu diesem Zwecke wird die Platte P durch die Fräse Fig. 11 ersetzt, welche aus einer Bronzeplatte besteht, in der die beiden kreuzförmig gestellten Stahlmesser M M' durch die Schrauben S S befestigt sind; diese Fräsplatte wird gedreht, indem man um das auf S festverschraubte Rillenrad R einen dünnen Bindfaden legt und denselben abwechselnd mit der linken oder rechten Hand hin und herzieht. Der zu schneidende Block wird auf die Stahlaxe des Kreises V gesetzt: man bohrt in ersteren ein etwa 2 cm tiefes Loch und befestigt in diesem die Stahl-



axe durch einen guten Klebstoff (Canadabalsam, Siegellack, Seccotine usw.). Darauf werden diese Teilkreise so gestellt, daß die Axe von S mit der Normalen einer der anzuschneidenden Flächen zusammenfällt; dann wird die Fräsplatte in Bewegung gesetzt und mit leichtem Druck gegen den Block gepreßt. Da die Hände schon in Anspruch genommen sind, so bewerkstelligt man die Vorwärtsbewegung der Fräse, indem man mit der Brust gegen ein kleines Brett drückt, das dann seinerseits durch einen Nagel, der

in eine Bohrung der Axe S greift, den Druck auf die Fräsplatte überträgt. Der verstellbare Ring W hat den Zweck zu verhindern, daß die Fräse zu tief einschneidet.

So werden nach und nach die verschiedenen Flächen angeschnitten, indem man natürlich den Anfang mit den vorherrschenden Flächen macht.

Das Modellmaterial darf nicht zu hart sein; guter Gyps, der mit 40 bis 30% einer mehligen, nicht bindenden Substanz (gefälltes Calciumsilikat, Tonerde u. dgl.) versetzt ist, läßt sich sehr gut schneiden, bröckelt nicht ab und gibt scharfe Kanten. Man rührt das Gemenge mit Wasser an und preßt dann aus ihm unter mäßigem Druck Blöcke oder Zylinder von passender Größe. Will man das Modell widerstandsfähiger machen, so taucht man es in geschmolzenes Paraffin oder man überzieht es mit einer Lösung von Natriumsilikat.

Diese Modelle nehmen sehr gut Tusche an, sodaß man die Zeichen der Flächen usw. leicht auftragen kann. Sie sind sehr genau und schön und lassen sich rasch herstellen; in kaum einer Stunde kann selbst ein Ungeübter ein 6-7 cm großes Modell eines nicht allzu flächenreichen Krystalles schneiden. Will man noch rascher arbeiten, so schneidet man vorher die groß entwickelten Flächen roh mit dem Messer an, sodaß für das Instrument nur noch die genaue Einrichtung dieser und das Anschneiden der untergeordneten Flächen übrigbleibt. Damit der Abfall das Instrument nicht beschmutzt, stellt man unter die Fräse ein Becken aus Pappe oder dergleichen.

# 6. Presse für Druckwirkungen in zwei zueinander senkrechten Richtungen.

Mit der bekannten Bücking'schen Presse lassen sich Druckwirkungen nur in einer Richtung ausüben. Wie leicht ersichtlich, ist es aber von Interesse, auch Druckwirkungen zu untersuchen, die gleichzeitig in zwei

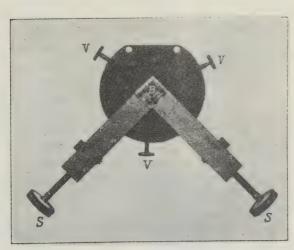


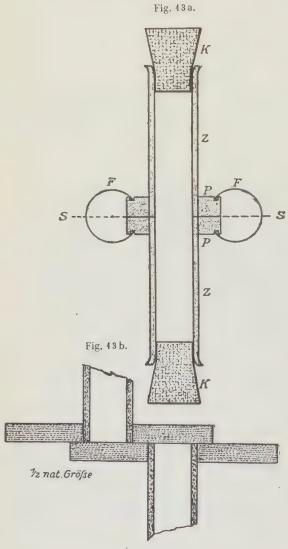
Fig. 12.

zueinander senkrechten Richtungen erfolgen; zu solchen Untersuchungen kann die Doppelpresse Fig. 12 (½ natürl. Größe) dienen. Die Schrauben SS spannen je eine starke Spiralfeder, die dann ihrerseits auf den entsprechenden Druckbolzen B drückt. Der ausgeübte Druck in Kilogramm kann an Teilungen auf dem Gehäuse der Federn abgelesen werden. Die zur Untersuchung kommenden Platten haben einen quadratischen Querschnitt von 7 mm Seitenlänge.

Die Presse kann auf den Objekttisch des Nörremberg'schen Apparates von Fuess gesetzt und mit Hilfe der Schrauben V festgeklemmt werden. Da dann die Mitte der Druckbolzen 13-14 mm höher als die Planfläche der oberen Linse des Kondensors liegt, so ist es für konoskopische

F. Stöber.

Beobachtungen ratsam, unmittelbar unter die zu untersuchende Platte eine kleine Linse — z. B. eine der Linsen des v. Fedorow'schen Drehapparates, deren Hauptbrennweite — 7,8 mm ist — anzubringen und die beiden oberen Linsen des Kondensors abzuschrauben. Ebenso ist es vor-



teilhaft, eine gleiche Linse auf die Platte zu legen.

#### 7. Neuer Trennungsapparat.

apparate ist sehr emp-

Der Hahn der gewöhnlichen Trennungs-

findlich und verursacht häufig durch Undichtwerden, Einschluß der Trennungsflüssigkeit, Festklemmen u. dgl. Unannehmlichkeiten. Ich hahe deshalh einen Trennungsapparat ohne Hahn herstellen lassen (Fig. 43a). Derselbe besteht aus zwei Glasröhren Z; jede diesei Röhren ist in eine pasi sende Bohrung einer rechteckigen, dicker Glasplatte P eingekittet Diese beiden, gleich großen Fußplatten 1 sind gut eben geschliffe: und so aufeinander ge setzt, daß die Röhre Z genau aufeinander passen und so gewissel

maßen ein Rohr vo doppelter Länge bildet

In dieser Lage werden die Platten P durch die zylinderförmigen Feder F zusammengepreßt, welche nur noch eine Verschiebung der Platten der zur Zeichnung senkrechten Ebene SS (Fig. 13a), also parallel zu

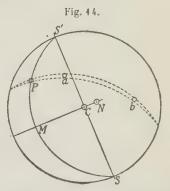
Längsrichtung der Federn zulassen; die Ränder der Federn F gleiten dabei in den Rinnen der Platten P. Auf diese Weise ist es möglich, die Röhren Z gegeneinander abzuschließen. (Fig. 13b.) An den freien Enden können die Röhren durch die Kautschukstopfen K verschlossen werden.

Der Apparat wird in die Klemme eines Filtriergestelles gespannt. Es läßt sich mit demselben genau und sauber arbeiten, es wäre aber wünschenswert, daß jedes Rohr Z mit seiner Fußplatte aus einem Stück, etwa durch Guß, hergestellt würde; auch sollten die Kautschukstopfen durch Glasstöpsel ersetzt werden.

#### 8. Pause für Krystallzeichnungen.

Will man nach der von mir angegebenen Methode der Krystallzeichnung 1) die Projektion der von den Flächen  $\alpha$  und b (Fig. 14) gebildeten Kante aufsuchen, so muß man zunächst den durch  $\alpha$  und b gehenden

Zonenkreis ziehen, um den Schnittpunkt P dieses Kreises mit der Projektion SMS' der Zeichnungsebene zu erhalten. Viele dieser Zonenkreise sind gewöhnlich schon durch die stereographische Projektion, die der Zeichnung zugrunde liegt, gegeben, andere aber müssen eigens für das perspektivische Bild gezogen werden. Die Konstruktion der Zonenkreise kann aber auch durch die Benutzung der in Taf. IX gegebenen Pause umgangen werden: man gibt der stereographischen Projektion des zu



zeichnenden Krystalles einen Durchmesser von genau 20 cm, wie das ja jetzt gewöhnlich geschieht, legt die Pause konzentrisch auf die Projektion und dreht sie so, daß die Punkte a und b zwischen zwei benachbarte Zonenkreise der Pause fallen und den an diesen Punkten vorhandenen Abstand dieser Zonenkreise in demselben Verhältnisse v teilen; ist das geschehen, so sucht man auf der Projektion der Zeichnungsebene SMS' den Punkt P, der wieder den in P vorhandenen Abstand der in Rede stehenden Zonenkreise in dem Verhältnisse v teilt, und sticht ihn durch die Pause in die Projektion ein. Ein geübtes Auge erkennt ohne weiteres die richtige Lage der Pause und des Punktes P; will man sich aber auf das Auge' nicht verlassen, so nimmt man einen Maßstab²) zu Hilfe und bestimmt die verschiedenen Abstände am besten mit einer Lupe. Ausnahmsweise können die Punkte a und b auf einen der Zonenkreise der Pause fallen und dann ist die Aufgabe von vornherein gelöst.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 4901, 34, 621.

<sup>2)</sup> Die von der Firma R. Fuess in Berlin gelieferten Maßstäbe aus Glas eignen sich sehr gut für diese Zwecke.

Die Zonenkreise der Pause sind so gezeichnet, daß die Kreise der einen Hälfte genau in die Mitte zwischen die Kreise der anderen Hälfte fallen; wählt man die zu benutzende Pausenhälfte in passender Weise, so wird man also immer zwei die Punkte a und b einschließende Kreise finden können, von denen der eine höchstens 1,25 mm von diesen Punkten entfernt ist. Der Rand der Pause ist in 360° geteilt, sodaß dieselbe auch zum Abstechen und Messen von Winkeln dienen kann.

Damit sich die Pause genau konzentrisch auf der Projektion dreht, klebt man auf die Mitte derselben ein Stückchen stärkeres Papier, legt sie darauf so, daß ihr Zentrum mit dem Zentrum der Projektion genau zusammenfällt, und sticht dann durch den Mittelpunkt eine Nadel in das Zeichenbrett; die Nadel bildet dann die Drehungsaxe.

Mineralogisches Laboratorium der Universität Gent, den 14. Mai 1914.

# XX. Über die Auflösung von Chlornatriumkrystallen in harnstoffhaltigen Lösungen.

Von

#### Walter Schnorr in Kiel.

(Hierzu Tafel X und 20 Textfiguren.)

Inhaltsübersicht.	
	Seite
Einleitung	290
A. Über Auflösungskörper und Endkörper der Auflösung	290312
I. Frühere Beobachtungen	290-292
II. Eigene Beobachtungen:	
Auflösungsversuche am Steinsalz in harnstoffhaltigen Koch-	
salzlösungen	292-312
a) Versuchsanordnung; Apparate und Methoden	292-296
b) Auflösungskörper und Endkörper der Auflösung	296-312
4. bei 5% Harnstoffzusatz in verschieden untersättigten	
Lösungen	296-307
2. bei verschieden-prozentigem Harnstoffzusatz und bei	
4 proz. Untersättigung	
B. Über die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedenartiger Krystall-	
flächen	
I. Frühere Beobachtungen	312-314
II. Eigene Beobachtungen:	
Die Auflösungsgeschwindigkeiten der Würfel-, Rhombendode-	
kaëder- und Oktaëderslächen am Steinsalz	
a) bei verschiedener Untersättigung und bei 5 % Harnstoffzusatz	315-323
b) bei 4 proz. Untersättigung und bei verschieden-prozentigem	
Harnstoffzusatz	
Hauptergebnisse	
Fafalanki Sanaga	220 224

#### Einleitung.

In seiner Abhandlung über Wachstum und Auflösung hat A. Johnsen 1) die Grundlage zu einer Theorie gegeben, die jeder Eigentümlichkeit der Krystallauflösung eine solche des Krystallwachstums zuordnet, und alles aus einem einzigen Prinzip herleitet. Es ist das Prinzip des Urpunktes und der virtuellen Flächen«. Es seien hier die dieser Theorie zugrundeliegenden Begriffe erläutert.

Der Punkt, in dem das Wachstum eines Krystalles beginnt oder die Auflösung eines Krystalles endet, heißt der »Urpunkt des Wachstums« bzw. der »Urpunkt der Auflösung«. Jeder Krystallkörper, der in seine untersättigte Lösung gebracht wird, durchläuft eine Reihe von »Auflösungskörpern« und geht schließlich in den »Endkörper der Auflösung« über.

Ebenen, die an irgendeinem Krystallkörper auftreten, werden als >reelle Flächen«, alle übrigen, die den Krystallkörper in seinen Kanten und Ecken tangierend gedacht werden können, als >virtuelle Flächen« bezeichnet. Auflösungsgeschwindigkeit einer Fläche bedeutet die Normalengeschwindigkeit ihrer Parallelverschiebung. Jede Flächenart hat unter bestimmten Bedingungen eine bestimmte, von ihrer Größe und Umgrenzung unabhängige Verschiebungsgeschwindigkeit.

Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich auf die Auflösungserscheinungen an Chlornatriumkrystallen in harnstoffhaltigen untersättigten Kochsalzlösungen. Es sollten die bei der Auflösung sich bildenden Auflösungskörper beobachtet und der Einfluß des Harnstoffes geprüft werden. Ferner waren die Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächenarten am Steinsalz zu messen und zu vergleichen.

## A. Über Auflösungskörper und Endkörper der Auflösung.

#### I. Frühere Beobachtungen.

Die älteste Beobachtung über Auflösungserscheinungen finden wir bei Daniell<sup>2</sup>) (1846) und bei Mohs<sup>3</sup>) (1824). Eingehendere Versuche über Auflösungskörper sind in neuerer Zeit von A. Johnsen<sup>4</sup>) am Steinsalz gemacht worden. Würfelförmige Ausgangskörper lieferten bei 4 proz. Untersättigung das bloße Ikositetraëder, bei 7 proz. Untersättigung eine Kombination von Ikositetraëder und Rhombendodekaëder als Endkörper der Auflösung. Kugelförmige Ausgangskörper ergaben bei gleicher Untersättigung

<sup>1)</sup> A. Johnsen, Wachstum und Auflösung der Krystalle, Leipzig 1910; Ref. diese Zeitschr. 53, 295.

<sup>2)</sup> Daniell, Journ. of science and the arts, London 4816, 1, 24; referiert nach Leonhard, Taschenbuch für Mineralogie usw. 4818, 549.

<sup>3)</sup> Mohs, Grundriß der Mineralogie 1824, 2, 47.

<sup>4)</sup> A. Johnson, l. c. 43.

ähnliche Endkörper der Auflösung. Auflösungsversuche mit Kugeln geben nach A. Johnsen den besten Aufschluß darüber, welche Flächen die absolut größte Auflösungsgeschwindigkeit besitzen. Eine Kugel wird von unendlich vielen virtuellen Flächen tangiert, die sämtlich die gleiche Urpunktsdistanz haben. Unterwirft man daher eine Kugel der Auflösung, so treten alle diese Flächen die Wanderung nach dem Urpunkt an«. Hierbei werden offenbar die Flächen mit der größten Auflösungsgeschwindigkeit die geringste Urpunktsdistanz, die Flächen mit kleinerer Auflösungsgeschwindigkeit aber größere Urpunktsdistanzen erhalten. Schnellere Flächen werden weniger schnelle verdrängen, sodaß schließlich ein Endkörper der Auflösung resultiert, der nur von Flächen mit absolut größter Auflösungsgeschwindigkeit umgeben ist.

Auflösungsversuche an Kugeln sind auch früher mehrfach ausgeführt worden. Als erster untersuchte wohl Lavizzari1 kugelförmige Ausgangskörper. Seine Versuche am Kalkspat setzte O. Meyer<sup>2</sup>) fort. Ferner nahmen O. Meyer und S. L. Penfield 3), sowie Gill 4) Auflösungsversuche an Quarzkugeln vor. Die eingehendsten Versuche über Auflösungskörper aus Kugeln sind wohl von Goldschmidt und seinen Schülern ausgeführt worden. Goldschmidt und Wright<sup>5</sup>) setzten Calcitkugeln der Einwirkung verschiedener Säuren aus. Nach Goldschmidt entstehen beim Angriff des Lösungsmittels auf die Kugeloberfläche im Ort der Hauptflächen und im Verlauf der Hauptzonenlinien Ätzgrübchen. Bei weiterem Auflösen bilden sich Ecken an Stelle der Hauptknoten, scharfe Kanten an Stelle der Hauptzonenlinien. Endlich erreicht der Auflösungskörper eine von Ecken, Kanten und krummen Flächen begrenzte Gestalt, die sich beim Weiterlösen geometrisch ähnlich bleibt, während nach Johnsen 6) der Endkörper der Auflösung z. B. eines triklinen Krystalles seine Form bei weiterer Auflösung dauernd verändern kann. Die von Goldschmidt aufgestellten Gesetzmäßigkeiten bestätigten Ph. Hochschild?) an der Zinkblende, V. Rošicky8) an japanischem Topas und H. Bauhans<sup>9</sup>) am Kalialaun.

<sup>4)</sup> Lavizzari, Nouveaux phénomènes des corps cristallisés, Lugano 1865.

O. Meyer, N. Jahrb. f. Min. 4883, 1, 74; Ref. diese Zeitschr. 4884, 9, 203.
 O. Meyer und S. L. Penfield, Trans. Connecticut Acad. 4889, 8, 457; Ref. diese Zeitschr. 4894, 19, 637.

<sup>4)</sup> Gill, diese Zeitschr. 1894, 22, 110.

<sup>5)</sup> V. Goldschmidt und Fr. E. Wright, N. Jahrb. f. Min. 4903, Beil.-Bd. 17, 355; Ref. diese Zeitschr. 4906, 41, 524; N. Jahrb. f. Min. 4904, Beil.-Bd. 18, 335; Ref. diese Zeitschr. 4907, 42, 644. Ferner V. Goldschmidt, diese Zeitschr. 4904, 38, 273 und 656; V. Goldschmidt, diese Zeitschr. 4912, 50, 459.

<sup>6)</sup> Johnsen, l. c. 22.

<sup>7)</sup> Ph. Hochschild, N. Jahrb. f. Min. 1908, Beil.-Bd. 26, 151; Ref. diese Zeitschr. 1911, 49, 256.

<sup>8)</sup> V. Rošicky, Böhm, Akademie 18, 4909.

<sup>9)</sup> II. Bauhans, Verhandl. d. Heidelberg. Naturhistorisch-Med. Vereins. Neue Folge, 1913, 12, 319.

Es sei ferner auf die Arbeit von Mügge<sup>1</sup>) über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Quarzes gegenüber Flußsäure« verwiesen. Mügge hält es für möglich, daß eine hinreichend große Kugel bei hinreichend lange fortgesetzter Ätzung zu einem ringförmigen Körper werden würde, der an der Innen- wie der Außenseite wesentlich von Flächen der Säulenzone begrenzt wird«.

#### II. Eigene Beobachtungen.

Auflösungsversuche am Steinsalz in harnstoffhaltigen Kochsalzlösungen.

a) Versuchsanordnung; Apparate und Methoden.

Die Chlornatriumlösung wurde durch Auflösen von chemisch reinem Chlornatrium (Marke Ph. G. IV von Kahlbaum) in heißem destilliertem Wasser hergestellt. 400 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O vermögen bei einer Temperatur von 30° C 36,03 g NaCl zu lösen2), was 26,486 g NaCl in 100 g gesättigter Lösung und 31,65 g NaCl in 100 cm3 gesättigter Lösung entspricht, wenn man deren Dichte = 1,1949 setzt. Die so hergestellte Lösung wurde filtriert, 12 Liter davon in einen zylindrischen Thermostaten (nach Ostwald) von 28 cm Höhe und 28 cm Durchmesser gebracht und bei einer Temperatur von 30° C (± 0,1°) mittelst eines Toluol-Quecksilberregulators konstant gehalten. Eine ungefähr 2 cm dicke Schicht von reinem Paraffinöl über der Lösung genügte, um die Verdunstung zu verhindern. Die ständige Bewegung der Lösung bewirkte ein Rührer aus Glas, dessen Flügel sich ungefähr in 10 cm Form und Tourenzahl des Abstand vom Boden des Gefäßes befanden. Rührers wurden so gewählt, daß dieser die Lösung genügend durchrührte, ohne sie mit der Ölschicht zu vermengen. Der NaCl-Gehalt der Lösung wurde durch Ermittlung des Chlorfaktors mittelst der bekannten Methode im Gooch-Tiegel bestimmt. Die Übersättigung oder Untersättigung glich ich durch Hinzufügen der berechneten Menge Wasser bzw. Chlornatrium wieder aus. Dieser nunmehr bei 30°C gesättigten Chlornatriumlösung wurde ein bestimmter Harnstoffgehalt gegeben.

Meine Untersuchungen beziehen sich auf harnstoffhaltige Kochsalzlösungen von 5, 10, 20, 40, 60 und 80% Harnstoffzusatz (H.Z.). Unter einer Kochsalzlösung mit x% Harnstoffzusatz verstehe ich eine Lösung, die man erhält, wenn man 100 cm³ reine gesättigte Chlornatriumlösung mit x Grammen Harnstoff versetzt.

#### Das System Harnstoff-Chlornatrium.

Harnstoffzusatz zu einer reinen Chlornatriumlösung bewirkt eine Löslichkeitsvergrößerung (L.V.) des NaCl. Diese Löslichkeitsvergrößerung ist

<sup>1)</sup> O. Mügge, Rosenbusch Festschrift 1906, 96.

<sup>2)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen 4905, 556.

von C. Fastert¹) gemessen und berechnet worden. Tabelle I zeigt die von Fastert gefundenen Werte für die Löslichkeitsvergrößerung bis 40 % H.Z. Die mit einem Stern bezeichneten Werte sind von mir nach der von Fastert aufgestellten Formel berechnet worden. Als maximalen Harnstoffzusatz fand ich rund 80%.

Tabelle I.

H.Z. in %	LV. in g pro 100 cm <sup>3</sup> gesättigter <i>NaCl-</i> Lösung			
	gefunden	berechnet		
5	0,044	0,042		
10	0,124	0,126		
20	0,372	0,378		
40	4,434	4,134		
60		2,156*		
80		3,402*		

Diese Werte für die Löslichkeitsvergrößerung benutzte ich bei meinen Lösungen, um eine gesättigte Kochsalzlösung mit x% Harnstoffzusatz herzustellen. Zur Kontrolle dieser Lösungen wurde ein genügend großer Steinsalzkrystall in die Lösung gebracht, um einen etwaigen Gewichtsverlust durch Auflösung festzustellen. Sobald die Sättigung erreicht war, wurde die Lösung um einen bestimmten Grad untersättigt, wobei ich mit Johnsen unter einer um n% untersättigten Lösung eine solche verstehe, die man erhält, wenn man zu (100-n) cm³ gesättigter Lösung n cm³ Lösungsmittel hinzusetzt oder eine Lösung, die  $\frac{100-n}{100}$  soviel gelöst enthält wie ein gleiches Volumen gesättigter Lösung.

Die Vorversuche ergaben, daß eine Untersättigung von 1% und weniger am besten die Auflösungserscheinungen durch Ausbildung von scharfen Kanten und Ecken erkennen ließ.

Um das Volumen einer harnstoffhaltigen und an NaCl gesättigten Lösung von bekannter Zusammensetzung und bekanntem Gewicht zu erfahren, ermittelte ich die spez. Gewichte dieser Lösungen mittelst der Mohrschen Wage. Aus den nun gegebenen Werten lassen sich die Faktoren (Wasser, Chlornatrium, Harnstoff) der Lösung leicht berechnen. Diese Faktoren waren insofern von Wichtigkeit, als die Lösung stets konstant bleiben sollte, d. h. jede Mehraufnahme an NaCl durch den Auflösungsprozeß mußte jederzeit durch einen bestimmten Harnstoff- und Wasserzusatz ausgeglichen werden. Tabelle II zeigt diese Werte für an NaCl bei 30° C gesättigte harnstoffhaltige Lösungen, welche aus 400 cm³ reiner gesättigter NaCl-Lösung durch Zusatz von Harnstoff und von NaCl dargestellt sind.

<sup>1)</sup> C. Fastert, N. Jahrb. f. Min. 1912, Beil.-Bd. 33, 282.

Tabelle II.

HZ. in %	Chlornatrium	Wasser	spez. Gewicht (Mittel aus 15 Messungen)	Volumen
0	34,650 g	87,84 g	1,1949 ± 0,000 —	400,00 cm <sup>3</sup>
5	31,692	>	1,2028 > 3	403,70
4 0	34,776	» '	4,2068 > 2	107,41
20	32,028	>	1,2143 » 4	115,18
4.0	32,784	>	1,2263 > 5	131,01
60	33,806	>	1,2347 > 4	147,12
80	35,052	>	1,2434 > 3	163,19

Ich ging bei meinen Auflösungsversuchen von 42 l reiner gesättigter NaCl-Lösung aus und erhielt also bei verschiedenem Harnstoffzusatz Volumina, die sich aus den Zahlen der letzten Kolonne von Tabelle II ergeben, wenn man dieselben mit 420 multipliziert. Bei einer an NaCl gesättigten Lösung mit 60% Harnstoffzusatz ergibt sich dann bereits ein Volumen von 47654 cm³, welches der Thermostat nicht mehr fassen konnte. Aus diesem Grunde sind die Auflösungsversuche mit 60 und 80% Harnstoffzusatz in Lösungen angestellt, welche aus nur 61 reiner gesättigter Chlornatriumlösung durch Zusatz von Harnstoff und von Chlornatrium gewonnen waren. Der Auflösungsprozeß der Steinsalzkörper vollzog sich daher in diesen zwei Lösungen viel langsamer als in den anderen.

#### Herstellung der Ausgangskörper.

Als Material wurden Steinsalzspaltungsstücke von Leopoldshall bei Staßfurt benutzt. Es wurde nur reines Material mit spiegelglatten Spaltflächen verwendet. Als Schleifmittel diente erst feiner Schmirgel und darauf Steinsalzpulver in Öl. Hierbei wurden die Flächen oft so glatt und glänzend, daß sich ein nachträgliches Polieren der Flächen als unnötig erwies. Wenn eine Politur erforderlich war, so wurde diese mittelst caput mortuum auf einer mit feinem Leder überspannten Platte vorgenommen. Das Anschleifen der Flächen erfolgte mittelst des von Wülfing¹) konstruierten Schleifapparates. Die Lage der Flächen war so bis auf 3—40′ genau.

Die würfelförmigen Ausgangskörper wurden entweder möglichst modellartig herausgespalten oder angeschliffen und poliert. Die Kantenlänge der Steinsalzwürfel wurde zu 45—25 mm groß gewählt. Als zweiten Ausgangskörper stellte ich mir eine Kombination von Rhombendodekaëder und Würfel her. Es wurden nur die Rhombendodekaëderflächen einer Zone, die um 90° gegeneinander geneigt sind, angeschliffen, sodaß der Ausgangskörper aus vier Rhombendodekaëder- und zwei Würfelflächen bestand. Die zwei Würfelflächen wurden soweit angeschliffen, daß der Ausgangskörper einem

<sup>1)</sup> Wülfing, N. Jahrb. f. Min. 1901, 2, 1. Ref. diese Zeitschr. 87, 207.

geometrischen Würfel glich. Für einen einzigen Fall fertigte ich mir ein modellartiges Rhombendodekaëder an. Größere Übung erforderte die Herstellung einer Kombination von Oktaëder und Würfel. Hier wurden sämtliche acht Oktaëderflächen angeschliffen und zwar so, daß nur Kombinationskanten von Würfel- und Oktaëderflächen vorhanden waren.

Ferner benutzte ich als Ausgangskörper Kugeln, die aus großen Spaltungsstücken von Steinsalz in dem hiesigen mineralogischen Institut hergestellt wurden. Einem möglichst modellartigen Spaltungswürfel gab ich zuerst durch Abstumpfung der Kanten und Ecken eine annähernde Kugelgestalt. Dieser Körper wurde dann in einer kugelschaligen Vertiefung, die in einer Platte aus hartem Holz angebracht war, mit Schmirgel und Öl durch Drehen mit der Hand solange geschliffen, bis die Gestalt einer Kugel mit fast glatter Obersläche erreicht war. Die Durchmesser wurden stets mit einer Schubleere geprüft. Sobald diese nicht mehr als um 3—5% voneinander abwichen, wurde das Drehen in der kugelschaligen Vertiefung einer Korkplatte mit seinstem Schmirgel und endlich mit Steinsalzpulver und Öl fortgesetzt, bis die Unterschiede der Durchmesser weniger als 1% betrugen. Die Politur wurde auf einem Lederläppchen vorgenommen, das in die kugelschalige Vertiefung einer Korkplatte gedrückt war. Die Durchmesser der Kugeln waren etwa 20—35 mm groß.

Die so erhaltenen Ausgangskörper wurden mittelst Kanadabalsam auf die Platte eines kleinen Glasknopfes aufgekittet, der seinerseits auf einem kleinen Rührer befestigt war. Dadurch wurde es erreicht, daß der Krystallkörper auch auf der unteren Fläche wenigstens teilweise, auf den übrigen Flächen aber vollkommen von dem Lösungsmittel angegriffen werden konnte. Die Methode des kleinen Rührers, der nicht mit dem Hauptrührer des Thermostaten identisch ist, wurde zuerst von A. Johnsen im Jahre 1910 bei seinen Auflösungsversuchen angewendet und kürzlich von W. Poppe<sup>1</sup>) beschrieben.

Die Umdrehungszahl des großen Flügelrades wurde möglichst konstant auf 120—135 Umdrehungen pro Minute gehalten, während das kleine Flügelrädchen mit dem Krystall in derselben Zeit eine Umdrehungszahl von 40—50 Umdrehungen zeigte.

Bevor die Krystallkörper in die Lösung gebracht wurden, tauchte ich sie in eine gesättigte Chlornatriumlösung und darauf schnell in die Lösung selbst ein. Durch die adhärierende Schicht gesättigter Chlornatriumlösung wurde bewirkt, daß sich keine Partikelchen der die Lösung bedeckenden Ölschicht an den Krystallflächen festsetzten und so an irgendeiner Stelle den

<sup>4)</sup> W. Poppe, Dissertation Kiel 1914 >Über die Auflösung von Natriumchloridund von Natriumchloratkrystallen«.

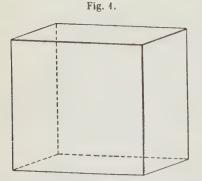
Auflösungsvorgang beeinträchtigten. Nach dem Herausnehmen aus der Lösung wurden die Krystalle mit Alkohol abgespült und von ihrer Unterlage durch Äther gelöst.

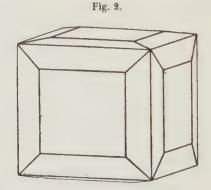
- b) Auflösungskörper und Endkörper der Auflösung
- bei 5% Harnstoffzusatz in verschieden untersättigten Lösungen.

Die Untersuchungen über Auflösungskörper bei gleichbleibendem Harnstoffzusatz, aber verschiedener Untersättigung wurden in einer Kochsalzlösung mit 5 % Harnstoffzusatz unternommen. Die Versuche erstrecken sich auf Untersättigungen von 0,25, 0,5, 1, 2 und 4 %. Die Beobachtungen seien im folgenden so geordnet, daß die in Kapitel a) genannten Ausgangskörper in ihrem Verhalten zu den verschiedenen Untersättigungen gesondert betrachtet werden.

### Ausgangskörper {100}.

Die würfelförmigen Ausgangskörper (Fig. 1 und Taf. X, Fig. 1) wurden stets mit einer ihrer Flächen auf die Platte des Glasknopfes aufgekittet;

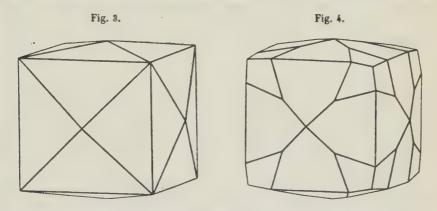




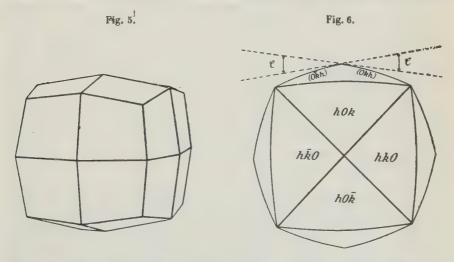
das Aufkitten auf eine angeschliffene Oktaëderfläche erwies sich nicht als vorteilhaft, da in diesem Falle die Auflösungskörper verzerrt erschienen und die Winkelmessungen dadurch erschwert wurden.

Betrachten wir nun die Auflösungsstadien eines Würfels, der in einer um 0,25% untersättigten Kochsalzlösung mit 5% Harnstoffzusatz der Auflösung unterworfen wurde. Als Auflösungsflächen entstehen zuerst an den Kanten die 24 Flächen eines dem Würfel benachbarten Pyramidenwürfels  $\{hk0\}$ . (Fig. 2 und Taf. X, Fig. 2.) Diese vergrößern sich bei weiterer Auflösung auf Kosten der Würfelflächen, bis sie diese in das virtuelle Reich zurückgedrängt haben; es resultieren am Auflösungskörper die 24 Flächen eines Pyramidenwürfels mit scharf ausgebildeten Kanten und Ecken, aber

einseitig nach den Würfelkanten gekrümmten Flächen (Fig. 3 und Taf. X, Fig. 3). Nun beginnen an den Ecken sich die 24 Flächen eines Ikositetraëders  $\{h\,k\,k\}$  aus ihrer virtuellen Lage gegen den Urpunkt hin vorzuschieben. Diese Ikositetraëderflächen liegen nicht in den Zonen  $[h\overline{k}\,0]$  des



Pyramidenwürfels  $\{hk0\}$ . (Fig. 4 und Taf. X, Fig. 4.) Die reell gewordenen Pyramidenwürfelflächen werden nun von den Ikositetraëderflächen allmählich wieder in das virtuelle Reich zurückgedrängt, sodaß sich ein bloßes Ikositetraëder mit scharfen Kanten und Ecken, aber doppelt gekrümmten



Flächen ergibt (Fig. 5 und Taf. X, Fig. 5). Dieses Ikositetraëder bleibt sich bei weiterer Auflösung vollkommen ähnlich, der Endkörper der Auflösung ist erreicht.

Die Versuche bei 0,5, 1, 2 und 4% Untersättigung ergaben ähnliche Auflösungskörper. Allen gemeinsam ist das Auftreten des gut ausgebildeten

Pyramidenwürfels. Nur im Endkörper zeigen sich Unterschiede. Bei 2% und 4% Untersättigung sind die zweizähligen Ecken des Ikositetraëders verrundet, die Kanten der dreizähligen Ecken gekrümmt, aber scharf. Hier bildeten sich oft starke Verzerrungen, während die Auflösungskörper bei geringerer Untersättigung fast ein modellartiges Aussehen zeigten. Deutlicher treten die Unterschiede der Endkörper, die aus verschieden untersättigten Lösungen erhalten wurden, bei einem Vergleich der Neigungswinkel der Flächen hervor.

Die Winkelmessungen am Reflexionsgoniometer erfolgten derart, daß beim Pyramidenwürfel die Neigung  $(hk0)(h\bar{k}0)$ , beim Ikositetraëder die Neigung  $(hk\bar{k})(h\bar{k}\bar{k})$  ermittelt wurde. Die Winkel in den Tabellen beziehen sich auf diejenigen Partien der gekrümmten  $\{hk0\}$  und  $\{hkk\}$ , die dem Würfel am nächsten liegen (Fig. 6), da nur diese Flächenteile genauere Messungen gestatteten.

Man kann die Krümmung der Pyramidenwürfelflächen als eine große Anzahl zueinander vizinaler Pyramidenwürfelflächen auffassen. Messungen ergab sich, daß die Neigung der {hk0} gegen {100} bei fortschreitender Auflösung zunahm (Tabelle III und IV). Diese Erscheinung liegt anscheinend in der verschiedenen Verschiebungsgeschwindigkeit der verschiedenen Pyramidenwürfelflächen begründet. Die stärker geneigten  $\{hk0\}$ besitzen eine etwas größere Auflösungsgeschwindigkeit als weniger geneigte. Im Verlauf der Auflösung drängen daher erstere die letzteren wieder in das virtuelle Reich zurück. Andererseits könnte man eine Erklärung darin finden, daß eine minimale Abnahme der Untersättigung infolge des Auflösungsprozesses eine steilere Neigung der Flächen bewirkt. Versuche, wobei der Krystallkörper von Stunde zu Stunde herausgenommen, gewogen und die Abgahe von NaCl an die Lösung durch Hinzufügen von Harnstoff und Wasser wieder ausgeglichen wurde, ergaben jedoch die gleiche Erscheinung. Die Zunahme der Neigungswinkel geht bei jeder Untersättigung nur bis zu einem bestimmten Grade und hört gewöhnlich auf, wenn die Ikositetraëderflächen reell werden.

Die Messung der Neigungswinkel der Ikositetraëderflächen ließ sich, solange die Pyramidenwürfelflächen noch vorhanden waren, nicht bewerkstelligen, da die Reflexe der  $\{h\,k\,k\}$  stets von den Reflexzügen der  $\{h\,k\,0\}$  überdeckt wurden. Sobald das bloße Ikositetraëder entstanden war, blieb die Neigung seiner Flächen unter konstanten Bedingungen konstant, d. h. die Flächen des Ikositetraëders verschoben sich nun parallel, der Körper behielt seine geometrische Form. Mit steigender Untersättigung nimmt die Neigung der dem Würfel benachbarten  $\{h\,k\,0\}$  und der  $\{h\,k\,k\}$  gegenüber dem Würfel allmählich ab. (Vgl. Tabelle V und VI.)

Tabelle III.

	Untersättigung.
	proz.
	bei
	nuq
	Harnstoffzusatz
	2%
.111	bei
7 0 7	{400}
TOTAL	Ausgangskörper
	am
	$\{h\ k\ 0\}$
	gekrümmten
	der
	Neigungswinkel

	320 4.	8 80 4 1	31054		32° 45′	320 15/	3,5	340541
	25 27 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05 05	070 070 070 070 070 070 070 070 070 070	28°47	o O	270 50/	27050/	4	280 4/
	2290357	22 22 22 22 23 23	22° 37'		22° 40′	220 40'	10	-
	bis 20°37′	200377	50437   60327   70387   80407   200367   220377   2 Harnstoffmeatz und bei Annoz Untersättionno		200 30	20030	ಸ್ಕ್	20036/ 22037/
	8 8 8 8 8 4 4 4 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	80 12/	8°40′		bis 19°	10001	9	50497 50527 4805527
	7°36' 7 34 7 30 7 42 7 38	10367	7038/	1 k 0)	00 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 2	50 50	19,5	5052/
(h k 0)	60 30/ 6 328 6 34 6 34	60 30/	6° 32'	(h k 0) (h k 0)	00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00	50211	21,5	20 497
Neigungswinkel (hko) (hko)	300 447 31 43 31 45 31 46	50431/	5° 43'	Neigungswinkel (	4 40 42/ 4 30 4 32	40371	50	40357
swink	0 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	5° 4′	5° 5′ IV.	saung	0 4 4 4 4 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	1404	80	4057
Neigun	4 4 5 3 3 4 4 5 5 4 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	4036/	2/ 4°35/ 5°.  Tabelle IV	Nei	30 43/ 3 46 3 46 3 46	3043/	34	30 42/
	00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00	31	3042/ T		0	30 8/	36,5	30 08/
	20 es es es	37,5	303/		0 80 80 80 80 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90	2° 42'	42,5	2, 42,
	94 94 94 90 95 95 91 44 55	2034/ 455	2° 33′		92 92 92 92 74 0 8 8 8	12 08	72	20 08
	20 4 55 7 20 4 7 5 7 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5	50	1014/ 1049/ 2018/ 2033/ 303/ 3042/ 4035/ 505/ 1998/ 1044/ 1049/ 2048/ 303/ 303/ 3042/ Tabelle IV.		4 4 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	1042/	67	10431
	1 50	4048/	1049/		1014/	10121	93	10121
	1 14	93	1014/	0	10	24/	127	24/
	10 41 21 21 21	34 12 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14	Seignng der	1			(h k 0)	
Versuchsdauer	Std Std.	$\frac{\text{Mittel}}{\ln \text{dices}}$	Berechnet	Versuchdauer	O + W + W	Mittel	Indices $\frac{h}{k}$ in $(h k 0)$	Berechnet

Tabelle V.

	<u> </u>							an i contra t
(h k 0)	(h. k. 0)	hei	5%	Harnstoffzusatz	und	bei	verschiedenen	Untersättigungsgraden.
(10100)	10000	20.00	0 /0	*****************	304 44 44	2000		

(				
Untersättigung:	Gemessen:	Mittelwert:	Indices:	Berechnet:
0,25%	4°30′—5°36′	5° 6′	22.1.0	5° 12'
0,5	3 42 -4 24	3 55	29.1.0	3 57
4	2 38 3 47	2 56	39.1.0	2 56
2	1 56 -2 52	2 24	48.4.0	2 23
4	4 48 -2 17	1 57	59.4.0	1 561

Tabelle VI.

 $(h \, k \, k) \, (h \, k \, k)$  bei 5% Harnstoffzusatz und bei verschiedenen Untersättigungsgraden.

Untersättigur	ng:	Gemessen		Mitte	elwert:	Indices:	Bered	chnet:
0,25%	100	28'-110	23'	109	50′	15.1.1	100	481
0,5	9	9 10	23	9	48	16.1.1	10	6
4	7	50 - 8	55	8	18	19.1.1	8	31
2	5	20 7	34	6	44	24.1.1	6	441
4	2	43 — 3	44	3	18	49.1.1	3	181

Bei dem Übergang von  $\{hk0\}$  in  $\{hkk\}$  zeigten sich einige Male, namentlich bei geringerer Untersättigung, auf den Pyramidenwürfelflächen feine, nach den vierzähligen Ecken hin gegeneinander konvergierende Streifen (Fig. 7). Die Streifung war makroskopisch schwach, unter der Lupe aber

Fig. 7.

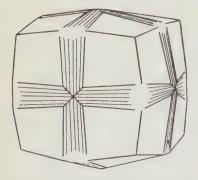
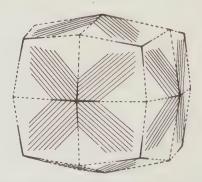


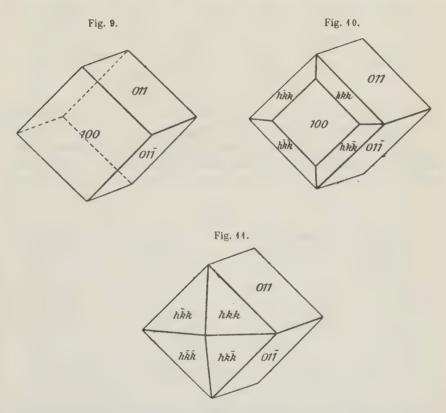
Fig. 8.



deutlich wahrnehmbar; es ließen sich jedoch keine Messungen vornehmen. Ich fasse diese Streifung als Kombinationsstreifung zwischen den verschiedenen  $\{hk\,0\}$  und  $\{hk\,k\}$  auf. Bei weiterer Auflösung wurde diese Streifung immer mehr durch die größer werdenden Ikositetraëderslächen zurückgedrängt, bis letztere schließlich in einer Kante miteinander kombinierten.

Sobald das bloße Ikositetraëder entstanden war, bildeten sich oft auf den Ikositetraëderslächen seine Streisen parallel den Höhenlinien (Fig. 8). Diese Streisung blieb jedoch ebenso wie das Ikositetraëder erhalten, nur wurden die zweizähligen Ecken des Ikositetraëders etwas verrundet.

An einen Spaltungswürfel wurden (011), (011), (011) und (011) bis zum Verschwinden von (001), (010), (001) und (010) angeschliffen. Dieser Krystallkörper wurde stets auf eine der Rhombendodekaëderslächen aufgekittet, sodaß zwei parallele Würfelslächen und zwei parallele Rhombendodekaëderslächen vertikal standen. Unterwirft man einen derartigen Ausgangskörper (Fig. 9) der Auflösung, so verschieben sich die Rhomben-



dodekaëderslächen vollkommen parallel und eben; die Kanten der Rhombendodekaëderslächen bleiben scharf. Als Auflösungsslächen auf den Würselslächen (400) und (700) entstehen hier sofort Ikositetraëderslächen (Fig. 40). Diese vergrößern sich allmählich und verdrängen die Würselslächen, sodaß als Endkörper der Auflösung eine Kombination von vier Rhombendodekaëder- und acht Ikositetraëderslächen resultiert (Fig. 41 und Taf. X, Fig. 8). Waren infolge Abspaltens beim Schleifen diese Kanten durch schmale Würselsslächen (001), (010), (001) und (010) abgestumpst, so siedelten sich auch hier Ikositetraëderslächen an. Es bilden sich um so schärfere Kanten

und Ecken, je geringer die Untersättigung ist. Die Neigung der Ikositetraëderflächen zum Würfel nimmt auch hier mit steigender Untersättigung ab. (Tabelle VII.)

Tabelle VII.

 $(h\,k\,k)$   $(h\,\bar{k}\,\bar{k})$  bei 5% Harnstoffzusatz und bei verschiedenen Untersättigungsgraden.

Untersättigung:	Gemessen:	Mittel:	Indices:	Berechnet:
0,25%	11053'12018'	120 7'	27.2.2	110571
0,5	10 9 10 56	10 29	31.2.2	$10 \ 25\frac{1}{2}$
4	<b>4</b> 35 — <b>5</b> 9	4 54	33.4.4	4 54
2	3 45 — 3 56	$3 \ 50\frac{1}{2}$	42.1.1	3 513
4	2 46 — 2 50	2 47	58.4.4	2 471

## Ausgangskörper (100) · (111).

An diesen Ausgangskörper, der sechs Würfel- und acht Oktaëderflächen zeigte (Fig. 12), wurde als Kittfläche eine Rhombendodekaëderfläche angeschliffen, sodaß hier ein Würfelflächenpaar und zwei Oktaëderflächenpaare vertikal standen. Als Auflösungsflächen schieben sich von den Kanten her Ikositetraëderflächen vor. Der Auflösungskörper stellt zunächst eine

Fig. 42.

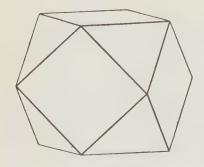
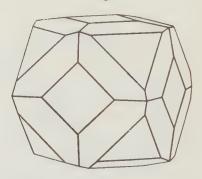


Fig. 43.



Kombination von Würfel, Oktaëder und Ikositetraëder dar (Fig. 43). Dann werden die Würfelflächen gleich Null, die Ikositetraëderflächen kommen gegeneinander zum Schnitt, sodaß jetzt nur noch Ikositetraëder- und Oktaëderflächen vorhanden sind (Fig. 44 und Taf. X, Fig. 44 und 42). Die Oktaëderflächen, deren Verschiebungsgeschwindigkeit relativ gering ist, verschieben sich vollkommen eben und parallel, bis auch sie schließlich von den Ikositetraëderflächen völlig verdrängt werden. An ihrer Stelle bilden sich die dreizähligen Ecken des Ikositetraëders scharf aus; der Endkörper der Auflösung, das bloße Ikositetraëder, ist erreicht (Fig. 45 und Taf. X, Fig. 43).

Die Untersättigung ist auch hier für die Form des Endkörpers von Einfluß. Weniger gekrümmte Flächen mit scharfen Ecken und Kanten bilden sich bei Untersättigungen von 0,25—1%; die zweizähligen Ecken sind an diesen Endkörpern besonders scharf ausgebildet. Die Endkörper bei 2 und 4% Untersättigung weisen oft starke Verrundungen auf. Deutlich tritt der Einfluß des Untersättigungsgrades auf die Neigungen der Ikositetraëderflächen am Endkörper hervor (Tabelle VIII).

Fig. 14. Fig. 15.

Tabelle VIII.

 $(h\,k\,\vec{k})$   $(h\,\overline{k}\,\vec{k})$  bei 5% Harnstoffzusatz und bei verschiedenen Untersättigungsgraden.

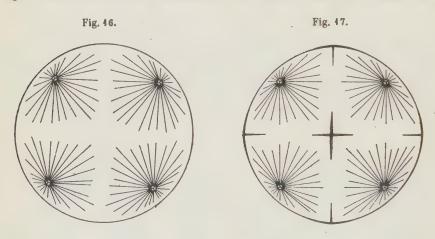
Untersättigung:	Gemessen:	Mittel:	Indices:	Berechnet:
0,25 %	11023'-12042	12° 22′	13.1.1	12°25'
0,5	10 41 11 58	11 38	14.1.1	11 32
1	6 13 7 48	6 48	24.1.1	6 45
2	4 30 5 5	4 391	35.1.1	4 40
4	2 44 — 2 51	$247\frac{1}{2}$	58.1.1	$247\frac{1}{2}$

## Ausgangskörper (Kugel).

An den kugelförmigen Ausgangskörpern wurde nachträglich, um ihnen einen besseren Halt bei dem Aufkitten auf den kleinen Rührer zu geben, eine beliebige Fläche angeschliffen. Die Orientierung dieser ist für die Ausbildung des Endkörpes von keinem Einfluß; die Kugeln wurden unmittelbar auf das kleine Flügelrad aufgekittet.

Als Beispiel für die Betrachtung der Auflösungserscheinungen sei die Auflösung einer Kugel in einer um 0,25% untersättigten 5%-harnstoffhaltigen Kochsalzlösung angeführt. Bei einer Auflösungsdauer von drei Stunden entstehen an den Polen der Oktaëderslächen unregelmäßig verstreut dreislächige Ätzgrübchen. Von dem mittelsten, dem tiefsten dieser, geht eine große Anzahl radialstrahlig gruppierter Rinnen aus, die alle ungefähr

von gleicher Länge sind (Fig. 16). An den Polen von {100} fand ich nur selten vierflächige Ätzgrübchen; die übrige Oberfläche bleibt vollkommen glatt. Nach weiteren drei Stunden waren bereits einige der Ätzgrübchen bei {111} verschwunden, während sich in den Polen von {100} vierflächige Ecken mit kurzen Kanten, der Lage nach Ikositetraëderkanten entsprechend, gebildet hatten (Fig. 17). Im weiteren Verlauf der Auflösung blieb schließlich nur je ein einziges Ätzgrübchen in den Orten von {111} übrig. Die radialstrahlige Gruppierung der feinen Rinnen blieb ebenfalls erhalten, nur hatten sich die in der Richtung nach den Polen von {110} verlaufenden Rillen verkürzt, während die nach den vierzähligen Ecken gerichteten ihre gleiche Länge behalten hatten. Die oben erwähnten Kanten der vierzähligen Ecken hatten sich beträchtlich verlängert. Der Auflösungskörper

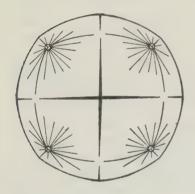


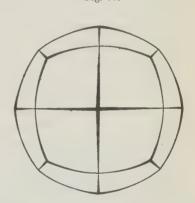
machte den Eindruck einer Kombination von Ikositetraëder und Rhombendodekaëder, bei der die Kombinationskanten von Ikositetraëder und Rhombendodekaëder aus kleinen Rillen zusammengesetzt erschienen. Nach 16-stündiger Auflösungsdauer zeigten sich, den Kanten der dreizähligen Ecken des Ikositetraëders entsprechend, kurze Grate, die von dem Ätzgrübchen der Oktaëderpole ausgingen. Die Rillen hatten sich zusehends verslacht, die Kanten der vierzähligen Ecken sich mehr und mehr den zweizähligen Ecken genähert (Fig. 18). Nach weiteren 16 Stunden, also 32 stündiger Auflösungsdauer, war der Endkörper der Auflösung, das bloße Ikositetraëder, nahezu erreicht; die Kanten und Ecken waren mit Ausnahme der zweizähligen Ecken scharf und bis in die Nähe dieser gut ausgebildet. Das Ätzgrübchen in den Orten von {111} und die radialstrahligen Rinnen um dieses waren noch vorhanden. Die den Polen von {110} entsprechenden Ecken, die während der Auflösungsversuche glatt geblieben waren, zeigten nicht mehr das glänzende Aussehen wie vorher, sondern erschienen matt

mit unscharf ausgebildeten Kanten (Taf. X, Fig. 46). Dieser Auflösungskörper wurde noch 10 Stunden der Auflösung unterworfen, und nun hatte sich als Endkörper ein bloßes Ikositetraëder gebildet. Kanten wie Ecken waren scharf geworden, die zarten Rinnen und das Ätzgrübchen bei {444} völlig verschwunden, die gerundeten Flächen des Ikositetraëders selbst glänzend ohne jede Spur eines Ätzgrübchens. Dieser Endkörper (Fig. 19 und Taf. X, Fig. 17) änderte von jetzt an nur seine Größe, während seine Form konstant blieb. Zur Kontrolle der obigen Resultate wurde eine zweite Kugel bei gleicher Untersättigung demselben Lösungsmittel 40 Stunden lang ausgesetzt. Die Erscheinungen bei der Auflösung blieben dieselben.

Im Gegensatz zu V. Goldschmidt konnte ich an den Steinsalzkugeln ausgezeichnete Ȁtzreihen« nicht feststellen; die von den Polen von {111} ausgehenden Ätzreihen waren radial gestellt und alle von fast gleicher Länge.

Fig. 48. Fig. 49.





Von diesen bildeten sich nur die von {111} nach {110} verlaufenden Reihen zu scharfen Kanten aus, die übrigen verschwanden und wurden von den glatten Ikositetraëderflächen überdeckt. An Stelle des Ätzgrübchens bei {111} tritt eine scharfe dreizählige Ecke. Die vierzähligen Ecken bei {100} und die Kanten von den Polen von (100) nach denjenigen von (110) treten jedoch sehr früh auf, ohne daß vorher »Ätzreihen« zu beobachten waren.

Nach der von A. Johnsen aufgestellten Theorie umgibt sich der Auflösungskörper einer Kugel mit Flächen von absolut größter Auflösungsgeschwindigkeit. Von allen Flächen, die ursprünglich die Kugel tangieren, werden hier nur die Ikositetraëderslächen, eben infolge ihrer absolut größten Auflösungsgeschwindigkeit, reell.

Man kann die radialstrahlige Gruppierung der feinen Rinnen in den Orten von {444} als Spuren einer großen Reihe von Pyramidenwürfeln auffassen, die zu den Würfelflächen alle Lagen von 0-45° aufweisen können. Diese Flächen haben aber im Verlauf der Auflösung keinen Bestand. Denkt man sie ursprünglich alle als tangierende Flächen am Ausgangskörper vorhanden, so sinkt ihre Zahl immer mehr herab. Die Flächen mit größerer Auflösungsgeschwindigkeit schieben sich über die mit geringerer Geschwindigkeit hinweg, und schließlich kommen die Flächen mit absolut größter Auflösungsgeschwindigkeit zum gegenseitigen Schnitt. Die Pyramidenwürfelflächen, die dem Würfel am meisten benachbart sind, werden ähnlich, wie ich es bei dem Auflösungskörper des Würfels zeigte, infolge ihrer verhältnismäßig geringeren Geschwindigkeit von den Ikositetraëderslächen verdrängt. Bei der Kugel ist der Überschiebungsprozeß der schnelleren Flächen ein anderer als bei dem Würfel. Dort sahen wir, daß die Pyramidenwürfelflächen mit geringerer Neigung gegen den Würfel von den stärker geneigten Pyramidenwürfelflächen und diese von den Ikositetraëderslächen verdrängt wurden, die sich von den dreizähligen Ecken her vorschoben. Bei der Auflösung der Kugel beginnen die Ikositetraëderslächen von den vierzähligen Ecken aus die Überschiebung der Pyramidenwürfelflächen; und zwar werden zuerst die flachsten {hk0}, dann allmählich auch die mit größerer Neigung und endlich das Rhombendodekaëder mit seiner Neigung von 45° gegen den Würfel von ihnen verdrängt.

Die Auflösungskörper der Kugeln bei 0,5- und 1 proz. Untersättigung lieferten Auflösungserscheinungen von ähnlicher Reihenfolge. Der Endkörper war wiederum ein bloßes Ikositetraëder. Bei 2- und 4 proz. Untersättigung trat die Schärfe der zweizähligen Ecken wieder zurück; die drei- und vierzähligen Ecken behielten ihre Schärfe. Die den Hexaëderkanten benachbarten Ikositetraëderkanten waren gerundet. Diese Endkörper würden daher, wenn die vierzähligen Ecken fehlen würden, einem stark gerundeten, würfelähnlichem Gebilde ähneln. Besonders deutlich sind bei verschiedenen Untersättigungen die Unterschiede in den Neigungswinkeln der dem Würfel benachbarten Ikositetraëderslächen, wie es die Tabelle IX zeigt.

Tabelle IX.

0.11 0.77	N		9 FT 4		
$(n \kappa \kappa) (n \kappa \kappa)$ Del	5% Harnstoffzusatz und	bei verschie	edenen Unter	sättigungsgraden	
Untersättigung:	Gemessen:	Mittel:	Indices:	Berechnet:	
0,25%	14020'-15018'	14048'	44.4.4	14°39′	
0,5	11 10 -12 47	11 491	27.2.2	11 571	
4	7 14 7 40	7 25	22.1.1	7 213	
2	5 9 - 5 22	5 15	34.4.4	5 131	
h.	3 54 4 46	4 93	37 / /	1 991	

Die Auflösung bei 5% Harnstoffzusatz ergab also in dem Bereich der Untersättigungen von 0,25-4% als Endkörper ein Ikositetraëder, mochte der Ausgangskörper nun {100} oder eine Kombination von {100} und {111} oder aber eine Kugel sein. Die Neigung der dem Würfel

zunächst liegenden Ikositetraëderslächen ist jedoch für die aus den verschiedenen Ausgangskörpern erhaltenen Endkörper verschieden. Die größte Neigung ergaben die an der Kugel austretenden Ikositetraëderslächen. Die Kombination von vier Rhombendodekaëder- und zwei Würselslächen lieserte als Endsorm eine Kombination von vier Rhombendodekaëderslächen und statt der Würselslächen von je vier Ikositetraëderslächen. Bei allen angewandten Untersättigungen zeigen am Endkörper die drei- und vierzähligen Ecken die größte Schärse, während die Schärse der zweizähligen Ecken mit zunehmender Untersättigung abnimmt. Die Neigung der Ikositetraëderslächen und auch der Pyramidenwürselslächen gegenüber den Würselsschen nimmt mit steigender Untersättigung immer mehr ab.

b) 2. Auflösungskörper und Endkörper der Auflösung bei verschieden-prozentigem Harnstoffzusatz und bei 4 proz. Untersättigung.

Die Auflösungsversuche bei einem Harnstoffgehalt von 10, 20, 40, 60 und 80% wurden bei 1 proz. Untersättigung vorgenommen. Es wurden dieselben Ausgangskörper wie vorher (b, 1.) der Auflösung unterworfen. Die Bedingungen wurden möglichst konstant gehalten, um einen guten Vergleich über die Einwirkung des Harnstoffes zu erreichen.

## Ausgangskörper (100).

Unterwirft man einen Würfel in einer um 1% untersättigten Kochsalzlösung mit 40% Harnstoffzusatz der Auflösung, so werden hier wiederum die Würfelflächen von den Pyramidenwürfelflächen verdrängt. Man erhält als ersten Auflösungskörper eine Kombination von sechs Würfel- und 24 Pyramidenwürfelflächen; als zweiter Auflösungskörper bildet sich darauf ein bloßer Pyramidenwürfel. Sobald die Pyramidenwürfelflächen miteinander zum Schnitt gekommen sind, werden die Ikositetraëderflächen von den dreizähligen Ecken her reell. Sie drängen die eben reell gewordenen Pyramidenwürfelflächen immer mehr in das virtuelle Reich zurück. Als Endkörper der Auflösung resultiert ein Ikositetraëder, dessen drei- und vierzählige Ecken scharf, dessen zweizählige Ecken jedoch nicht ausgehildet erscheinen. Die den Hexaëderkanten benachbarten Ikositetraëderkanten sind scharf, während die von den vierzähligen Ecken ausgehenden Ikositetraëderkanten kurz vor dem Ort der zweizähligen Ecken aufhören.

Die Auflösungskörper des Würfels bei höherem Harnstoffgehalt durchlaufen die gleichen Auflösungskörper. Die Flächen werden jedoch immer verrundeter und bei 40-80% Harnstoffzusatz bleibt von der vierzähligen Ecke nur ein ganz kleiner, aber deutlich vierstrahliger Stern übrig (Taf. X, Fig. 6 bei 40% Harnstoffzusatz und Fig. 7 bei 80% Harnstoffzusatz). Die Messung der Neigungswinkel der an dieser Ecke auftretenden Flächen erwies sich als nicht möglich. Die Winkelmessungen der Pyramidenwürfelflächen zeigen auch hier ein Ansteigen in der Größe ihrer Neigung während des Auflösungsprozesses (vgl. Tabelle III und IV, S. 299). Die Neigung der Pyramidenwürfelflächen zum vizinalen Würfel nimmt bis zu 20 % Harnstoffzusatz ab, ergibt aber bei 40—80 % Harnstoffzusatz fast gleiche Werte. Die Ikositetraëderflächen zeigen ein noch deutlicheres Fallen der Winkelwerte bei höherem Harnstoffgehalt (Tabelle X). In den folgenden Tabellen sind zum Vergleich die Winkel der Auflösungsflächen, die aus Lösungen mit 5 % Harnstoffzusatz und bei 4 proz. Untersättigung erhalten wurden, noch einmal mit angeführt.

Tabelle X.

Neigungswinkel der Pyramidenwürfel- und Ikositetraëderflächen bei wechselndem Harnstoffzusatz und bei 4 proz. Untersättigung.

Harnstoffzusatz	Neign	ungswinkel $(h k 0) (h \overline{k} 0)$	
in %	Gemessen:	Mittel: Indices:	Berechnet:
5	2°38′—3°47′	2°56′ 39.1.0	2°56′
40	2 4 2 40	2 28 46.1.0	2 26
20	1 39 2 37	2 2 56.1.0	2 3
40	3 33 -4 34	4 6 28.1.0	4 51
60	3 24 -4 19	3 54 29.1.0	3 57
80	3 26 -4 43	4 0 28,5.4.0	4 1
	Neigungsw	vinkel $(h k k) (h \overline{k} \overline{k})$	
5	7°50′—8°55′	8°18′ 19.1.1	8°31′
40	3 35 —4 4	3 51 42.1.1	3 514
20	3 12 3 56	3 30 46.1.1	$3\ 31\frac{1}{2}$

#### Ausgangskörper (100) · (110).

An diesen Ausgangskörpern konnte ähnlich wie bei den Versuchen mit 5% Harnstoffzusatz wiederum die Beobachtung gemacht werden, daß sich die Rhombendodekaëderflächen vollkommen eben und parallel verschieben, während die Würfelflächen wieder von Ikositetraëderflächen verdrängt werden. Die Endkörper der Auflösung bei verschiedenem Harnstoffgehalt unterscheiden sich nur wenig voneinander. Die Ikositetraëderkanten der vierzähligen Ecken treten auch hier bei steigendem Harnstoffzusatz allmählich aus der Nachbarschaft der zweizähligen Ecken zurück (Taf. X, Fig. 9 bei 40% Harnstoffzusatz und Fig. 10 bei 80% Harnstoffzusatz). Die Ikositetraëderflächen sind auch bei höherem Harnstoffgehalt noch gut meßbar, da die Flächen gut ausgebildet sind und in der Nähe der vierzähligen Ecken durch verhältnismäßig scharfe Kanten sich gegenseitig abgrenzen (Tabelle XI).

Tabelle XI.

Neigungswinkel  $(h \, k \, k) \, (h \, \overline{k} \, \overline{k})$  bei wechselndem Harnstoffzusatz und bei 4 proz. Untersättigung.

		0 0		
Harnstoffzusatz:	Gemessen:	Mittel:	Indices:	Berechnet:
5%	4°35′—5° 9′	4054'	33.4.4	4°54'
10	3 36 -4 20	3 58	44.4.4	3 57
20	3 12 -3 48	3 34	46.4.4	3 311
40	3 44 4 42	4 11	39.4.4	4 9
60	3 28 -4 43	4 3	40.1.4	4 3
80	3 32 -4 26	4 2	40.1.1	4 3

Die Beobachtung, daß die Rhombendodekaëderslächen sich vollkommen eben und parallel miteinander verschieben, veranlaßte mich, ein modellartiges Rhombendodekaëder herzustellen. Trotz größter Sorgfalt gelang es mir nur zwei vierzählige Ecken scharf zu erhalten, während die anderen durch kleine Würfelslächen abgestumpft waren. Die dreizähligen Ecken waren vollkommen scharf ausgebildet. Die Durchmesser parallel den zweizähligen Ecken betrugen rund 22,3 mm. Dieser Ausgangskörper, welcher der Auflösung in einer um 1% untersättigten 80% Harnstoff enthaltenden Kochsalzlösung unterworfen wurde, war auf eine der abgespaltenen Würfelflächen aufgekittet. Nach einer Auflösungsdauer von 23 Stunden zeigte der Körper seine alte Form. Die Flächen hatten sich parallel und vollkommen glatt verschoben und zwar um rund 3,9 mm; Kanten und Ecken waren scharf geblieben. Die Winkelmessungen ergaben vor der Auflösung  $(110)(110) = 90^{\circ} \pm \frac{1}{5}^{\circ}$  und  $(110)(101) = 60^{\circ} \pm \frac{1}{5}^{\circ}$ , nach der Auflösung  $(110)(110) = 91^{\circ} \pm 11^{\circ}$  und  $(110)(101) = 61^{\circ} \pm 11^{\circ}$  als mittlere Werte. Die Abweichungen in den Winkelwerten nach der Auflösung sind auf die durch den Ansturm der bewegten Lösung hervorgerufene Verzerrung zurückzuführen. Die ikositetraëderslächen können sich hier infolge der zu großen Urpunktsdistanz nicht realisieren; nur an den durch kleine Würfelflächen abgestumpften vierzähligen Ecken wurden sie reell, indem sich schwache Verrundungen mit einem vierstrahligen Sternchen bildeten (Taf. X, Fig. 24). Ein modellartiges Rhombendodekaëder liefert demnach als Endkörper der Auflösung wiederum ein modellartiges Rhombendodekaëder.

## Ausgangskörper (100) · (111).

Die Ausgangskörper dieser Art zeigen bei der Auflösung in harnstoffhaltigen Kochsalzlösungen von hohem Harnstoffgehalt ähnliche Erscheinungen wie bei 5% Harnstoffzusatz. Die Würfelflächen werden zuerst von den schnelleren Ikositetraëderflächen verdrängt; im weiteren Verlauf der Auflösung verschwinden auch die Oktaëderflächen, und an ihrer Stelle

treten die dreizähligen Ecken des Ikositetraëders auf. Die zweizähligen Ecken erscheinen bei 40 und 20% Harnstoffzusatz verrundet, bei 40—80% sind sie durch gekrümmte Kanten ersetzt, die den Hexaëderkanten benachbart sind (Taf. X, Fig. 14 bei 40% und Fig. 15 bei 80% Harnstoffzusatz). Die Ikositetraëderslächen an den vierzähligen Ecken sind gut ausgebildet, sodaß ihre Neigung am Goniometer ermittelt werden konnte (Tabelle XII).

Harnstoffzusatz: 5 %	Gemessen: 6°43'—7°48'	Mittel: 6°48'	Indices: 24.1.1	Berechnet: 6°441'
10	4 52 - 5 35	5 15	34.4.4	5 131
20	4 13 -4 58	4 38	35.1.1	4 371
40	3 51 -4 46	4 13	38,5.1.1	4 121
60	4 5 -4 17	4 13	38,5.4.4	4 121
80	3 35 4 29	4 3	40.1.1	4 3

### Ausgangskörper (Kugel).

Bei 10 und 20% Harnstoffzusatz entstehen beim Auflösen einer Kugel an den Orten der Oktaëderslächen Ätzgrübchen, von denen aus radialstrahlig kurze zarte Rinnen verlaufen. Die Pole von {100} zeigen selten Ätzgrübchen. Die übrige Obersläche bleibt glatt. Allmählich bilden sich in den Zonen [111, 110] kurze scharfe Kanten, die kurz vor den Polen von {110} verrunden. Die Ätzgrübchen bei {111} sowie die feinen zarten Rillen verschwinden, und an ihrer Stelle entstehen scharfe dreislächige Ecken. An den Orten der Würfelslächen bilden sich vierslächige Ecken mit kurzen unscharfen Kanten, die von den Polen von {100} nach denjenigen von {110} hinziehen. Die zweizähligen Ecken des Ikositetraëders zeigen dagegen eine starke Verrundung. Der Endkörper der Auflösung ähnelt der Form eines verrundeten Ikositetraëders mit glatten Flächen, dessen Kanten nur in der Nähe der drei- und vierzähligen Ecken scharf hervortreten (Taf. X, Fig. 18 bei 20% Harnstoffzusatz).

Kugeln, die in Lösungen von 40, 60 und 80% Harnstoffzusatz der Auflösung unterworfen wurden, zeigen untereinander gleiche, aber von den eben genannten verschiedene Auflösungserscheinungen. Schon nach kurzer Einwirkung des Lösungsmittels bilden sich Ätzgrübchen an den Orten von {111} und öfters auch von {100}. Die radialstrahlige Anordnung feiner Rillen ist nicht nur an den Polen von {111} sondern auch von {100} zu beobachten. Die Rillung um {111} erstreckt sich besonders weit in der Richtung der Zone [111, 110], wo sie fast bis an die Pole von {110} heranreicht. Im weiteren Verlauf der Auflösung bilden sich scharfe Ecken im

Ort der Oktaëderslächen und von ihnen ausgehend scharfe, etwas gekrümmte Kanten, die den Hexaëderkanten benachbart sind. Die Obersläche in der Nähe dieser ist glatt und glänzend, während sie an den Orten von {100} infolge der noch vorhandenen feinen Rillung matt erscheint. Diese verschwindet jedoch, und an ihrer Stelle bildet sich eine ganz kleine vierslächige Ecke. Würden diese Ecken fehlen, so würde der Endkörper einem Hexaëder ähneln, dessen Kanten und Ecken stark gekrümmt sind (Taf. X, Fig. 19 bei 40% und Fig. 20 bei 80% Harnstofszusatz). Winkelmessungen an diesen Endkörpern waren jedoch nicht möglich.

Wenn man die Resultate der obigen Untersuchungen über Auflösungskörper von Steinsalzkrystallen in Kochsalzlösungen mit verschiedenem Harnstoffgehalt, die um 1% untersättigt sind, vergleicht, so zeigt sich, soweit die Formbeeinflussung in Betracht gezogen wird, ein deutlicher Unterschied in den Auflösungs- und Endkörpern. Die Versuche mit 5% Harnstoffzusatz ergeben ähnliche Auflösungskörper wie die aus 1% untersättigter reiner Chlornatriumlösung erhaltenen Auflösungskörper 1). Je höher der Harnstoffgehalt steigt, destomehr verschwinden die Kanten des Ikositetra- eders nach den zweizähligen Ecken hin, bis sie schließlich auf {100} nur noch flache Ecken in Form eines kleinen vierstrahligen Sternes bilden. Die zweizähligen Ecken verschwinden ebenfalls, und bei einem Harnstoffgehalt von 40% und höher werden sie von einer gekrümmten scharfen Kante überspannt, die die dreizähligen Ecken verbindet. Letztere Ecken behalten ihre Schärfe. Die Auflösungskörper der Kugeln liefern das beste Vergleichsmaterial hierfür.

Ein deutlicher Unterschied zeigt sich auch in den Neigungswinkeln der Auflösungsflächen; je höher der Harnstoffgehalt steigt, umso geringer wird die Neigung, während von 40% Harnstoffzusatz an die Werte einander gleich bleiben. Man könnte hier von einem »Höhenwert« der Formbeeinflussung in der Umgebung von 40% Harnstoffzusatz sprechen, wie ihn Fastert²) bei seinen Wachstumsuntersuchungen am Steinsalz feststellte, während der »Schwellenwert« der beginnenden Formbeeinflussung bei ungefähr 40% Harnstoffzusatz zu suchen wäre. Vergleicht man die Wachstums- mit den Auflösungserscheinungen, so zeigt es sich, daß in dem Harnstoffbereich, wo beim Wachstum der Würfel vorherrscht, bei der Auflösung die vierzählige Ecke des Ikositetraëders eine besondere Rolle spielt. Bei der Kugel bildet sie sich bei 5% Harnstoffzusatz vor der dreizähligen Ecke aus. Je höher der Harnstoffgehalt steigt, desto mehr tritt beim Wachstum das Oktaëder in die Erscheinung, bis von 40% Harnstoffzusatz an der Höhenwert erreicht ist, das Steinsalz in Form von Oktaëdern

<sup>4)</sup> W. Poppe, l. c.

<sup>2)</sup> C. Fastert, l. c.

auskrystallisiert. Bei der Auflösung nimmt bei höherem Harnstoffzusatz die Schärfe der vierzähligen Ecke immer mehr ab, während die in den Orten von {111} auftretende dreizählige Ecke immer schärfer wird. Von 40% Harnstoffzusatz an bildet sie sich lange vor der vierzähligen Ecke aus.

Es zeigt sich also hier die Erscheinung, daß bei dem Endkörper der Auflösung scharfe Ecken an den Polen derjenigen Flächen sich bilden, welche an dem Endkörper des Wachstums vorherrschen, wenn sich Auflösung und Wachstum bei gleichem Harnstoffgehalt vollziehen.

Bei der Formbeeinflussung durch Harnstoffzusatz scheinen Schwellen- und Höhenwert sowohl für das Wachstum wie für die Auflösung die gleichen Werte zu haben.

## B. Über die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedenartiger Krystallflächen.

#### I. Frühere Beobachtungen.

Mit der Ermittelung der Auflösungsgeschwindigkeit verschiedenartiger Krystallflächen haben sich eine Reihe von Forschern beschäftigt. Sie finden im allgemeinen den Satz bestätigt, daß Auflösungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten eines Krystalles in verschiedener Richtung sich verschieden verhalten. Die bereits erwähnten Versuche von Lavizzari und von O. Meyer bestätigen dieses. Eine ausführliche Angabe der Arbeiten über Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeiten findet sich bei A. Ritzel<sup>1</sup>). Nach Becke<sup>2</sup>) umgibt sich der Krystallkörper sowohl beim Wachstum wie bei der Auflösung mit den Flächen größten Lösungswiderstandes, während nach A. Johnsen<sup>3</sup>) der Endkörper des Wachstums durch Flächen mit absolut kleinsten Wachstumsgeschwindigkeiten und der Endkörper der Auflösung durch Flächen mit absolut größten Auflösungsgeschwindigkeiten begrenzt wird. G. Wulff4) fand, daß die Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeiten der Krystallslächen des Mohr'schen Satzes durchaus nicht reziprok sind. Mit Wulff führt Andrejew<sup>5</sup>) das Nichtvorhandensein der Reziprozität zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit auf das Auftreten von Ätzgrübchen zurück. A. Körbs<sup>6</sup>) fand die Lösungsgeschwindigkeit verschiedener Flächenarten am Steinsalz nur in sehr geringem Maße

<sup>4)</sup> A. Ritzel, Fortschritte d. Min. usw. 1911, 1, 86.

<sup>2).</sup> Becke, Tscherm. Min. petr. Mitteil. 4885, 7, 200; 4886, 8, 206 u. 4889, 11, 349. Ref. diese Zeitschr. 12, 287; 17, 200; 21, 485.

<sup>3)</sup> A. Johnsen, l. c.

<sup>4)</sup> G. Wulff, diese Zeitschr. 1899, 30, 309 u. 1901, 34, 449.

<sup>5)</sup> Andrejew, diese Zeitschr. 1907, 43, 39.

<sup>6)</sup> A. Körps, diese Zeitschr. 1907, 43, 433.

verschieden; dagegen konnte er bei Kupfervitriol, Weinsäure und Gelbblutlaugensalz Unterschiede bis zu  $86\,\%$  feststellen.

Eine Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von dem Untersättigungsgrade stellten zuerst Noyes und R. Whitney¹) fest. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist proportional dem Konzentrationsgefälle

$$dx = k. O. (C - c) dt, \tag{I}$$

wo C die Konzentration der gesättigten Lösung, c die augenblickliche Konzentration, x die bereits aufgelöste Menge, t die Zeit, O die Obersläche und k einen von dem Lösungsmittel und der Krystallfläche abhängigen Geschwindigkeitskoëffizienten bedeuten. Nernst2) zeigte dann, daß sich diese Theorie auf alle Reaktionen in heterogenen Systemen anwenden läßt, wenn man annimmt, daß sich das Gleichgewicht an der Trennungsschicht zweier Phasen mit praktisch unendlich (d. h. im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit) großer Geschwindigkeit einstellt. E. Brunner<sup>3</sup>) bestätigte diese Theorie an einer Reihe von Stoffen. Er findet, daß die Auflösungsgeschwindigkeit der Potenz 2 der Rührgeschwindigkeit proportional ist, während L. Bruner und St. Tolloczko4) die Auflösungsgeschwindigkeit direkt proportional der Rührgeschwindigkeit fanden. Johnsen (l. c.) betonte, daß der Geschwindigkeitskoëffizient k für verschiedenartige Krystallflächen auf Grund ihrer verschiedenen Verschiebungsgeschwindigkeiten als verschieden anzunehmen sei und sich daher auch während der Auflösung, wofern sich hierbei der Habitus ändert, ändern müsse. Ritzel<sup>5</sup>) glaubt dagegen annehmen zu dürfen, daß alle am Steinsalz möglichen Flächen bei gleichbleibender Untersättigung für k einen innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Wert liefern. Poppe (l. c.) kommt jedoch auf Grund seiner Resultate über die Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedenartiger Krystallflächen am Steinsalz in Übereinstimmung mit Johnsen zu dem Ergebnis, daß man für verschiedenartige Flächen verschiedene Werte von k annehmen müsse, um nicht unmöglich große Differenzen in den Sättigungskonzentrationen (»Löslichkeiten« bei Ritzel) zu erhalten.

Auch ich fand bei meinen Berechnungen, wenn ich k als gleich für verschiedenartige Flächen annehme, bedeutend größere Unterschiede in den Sättigungskonzentrationen für den Würfel und das Oktaëder in harnstoffhaltigen Lösungen als die von Ritzel angegebenen. Außerdem würde die Sättigungskonzentration der Würfelfläche bereits bei 5% Harnstoff-

<sup>4)</sup> Noyes und R. Whitney, Z. f. phys. Chem. 4897, 23, 689.

<sup>2)</sup> Nernst, Z. f. phys. Chem. 4904, 47, 52.

<sup>3)</sup> E. Brunner, Z. f. phys. Chem. 4904, 47, 56.

<sup>4)</sup> L. Bruner und St. Tolloczko, Anz. d. Acad. d. Wiss. Krakau 1907, 603; Ref. d. Z. 1911, 48, 524 und Z. f. anorgan. Chem. 1908, 56, 58; Ref. d. Z. 1911, 49, 625.

<sup>5)</sup> Ritzel, diese Zeitschr. 1911, 49, 159.

zusatz eine größere sein als die der Oktaëderfläche; mit steigendem Harnstoffgehalt würde der Unterschied in den Sättigungskonzentrationen immer mehr zunehmen. Da Poppe fand, daß bei Ritzel's Annahme von gleichem k für ungleiche Flächen in reiner Lösung der Würfel und nicht das Oktaëder die größere Sättigungskonzentration besitzt, so würde demnach durch Harnstoffzusatz nicht eine Umkehrung, sondern eine Erhöhung des Unterschiedes der Sättigungskonzentrationen für den Würfel und das Oktaëder eintreten (Tabelle XIII).

Tabelle XIII.

Harnstoffzusatz in %	0	5	40	20	40	60	80
Cw - Co bei gleichem $k$	0,09 (Poppe)	0,08	0,08	0,11	0,48	0,19	0,22

In der Tabelle XIII bedeutet  $C_W$  die Sättigungskonzentration der Würfelfläche,  $C_0$  die der Oktaëderfläche. Die Werte sind bezogen auf 100 g  $H_2O$  und nach den Werten der Tabellen II und XXVI für um 1% untersättigte Lösungen berechnet, wobei

$$\frac{v_{100}}{v_{111}} = \frac{C_W - c}{C_O - c} \tag{II}$$

gesetzt wurde; in dieser Gleichung sind  $v_{100}$ ,  $v_{111}$ , c und  $C_W$  bzw.  $v_{100}$ ,  $v_{111}$ , c und  $C_0$  bekannt, woraus sich  $C_0$  bzw.  $C_W$  ergibt. Für das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten von Würfel und Oktaëder ergeben sich, wenn man k als gleich annimmt, viel größere Unterschiede als die von mir gefundenen; so müßte sich bei 5 % Harnstoffzusatz und bei 0,25 proz. Untersättigung die Würfelfläche 9,0 mal schneller auflösen als die Oktaëder-

fläche, während ich das Verhältnis  $\frac{v_{100}}{v_{111}}=$  1,8 fand. Man wird also, um nicht allzu große Unterschiede in den Sättigungskonzentrationen zu erhalten,

entgegen Ritzel und mit Johnsen ein verschiedenes k für verschiedenartige Flächen annehmen müssen.

## II. Eigene Beobachtungen.

Die Auflösungsgeschwindigkeiten der Würfel-, Rhombendodekaëder- und Oktaëderflächen am Steinsalz in harnstoffhaltigen Kochsalzlösungen.

Für diese Untersuchungen gelten dieselben Anordnungen wie für die Versuche über Auflösungskörper. Die Auflösungsgeschwindigkeit einer Fläche, unter der ich nach A. Johnsen die Normalengeschwindigkeit ihrer Parallelverschiebung verstehe, wurde ermittelt, indem ich mittelst einer Schublehre, die 0,04 mm abzulesen gestattete, die Zentraldistanzen bestimmte. Der Ablesungsfehler war bei ebenen Flächen ± 0,04 mm, bei gekrümmten Flächen bis ± 0,03 mm. Es wurden nur die Zentraldistanzen derjenigen Flächen in Betracht gezogen, die parallel den Axen der Rührer lagen. Ich ermittelte stets die Distanzen paralleler Gegenflächen und damit die doppelte Zentraldistanz der betreffenden Fläche. Die Versuchsbedingungen wurden möglichst konstant gehalten. Untersucht wurden die Auflösungsgeschwindigkeiten in Kochsalzlösungen mit 5% Harnstoffzusatz, die um 0,25, 0,5, 1, 2 und 4% untersättigt waren; ferner die Auflösungsgeschwindigkeiten bei 1 proz. Untersättigung in Lösungen mit 10, 20, 40, 60 und 80% Harnstoffzusatz.

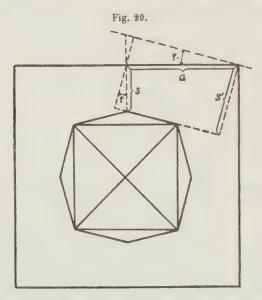
a) Die Auflösungsgeschwindigkeiten bei verschiedener Untersättigung in Kochsalzlösungen mit 5% Harnstoffzusatz.

Die Auflösungsgeschwindigkeiten der Würfelfläche und der ihr vicinalen Pyramidenwürfel- und Ikositetraëderflächen am Ausgangskörper (100).

Bei 0,25- und bei 0,5 proz. Untersättigung blieb die Würfelfläche in den ersten Stadien der Auflösung reell, sodaß ihre Verschiebungsgeschwindigkeit (vw) direkt ermittelt werden konnte. Bei weiterer Auflösung sowie bei höheren Untersättigungsgraden wurde sie von ihr vicinalen Pyramidenwürfel- und Ikositetraëderslächen verdrängt. In dem letzteren Falle wurde die Verschiebung der vierzähligen Ecken gemessen. Aus diesem Werte ließe sich die wahre Verschiebungsgeschwindigkeit der auftretenden (hk0) und (hkk) durch Multiplikation mit dem Kosinus des Neigungswinkels der Flächen gegen die Würfelfläche ermitteln, wenn ein ganz bestimmter Pyramidenwürfel oder ein ganz bestimmtes Ikositetraëder aufträte. Wie ich aber oben (S. 298) für die Pyramidenwürfelflächen gezeigt habe, ändern sich bei fortschreitender Auflösung die Winkelwerte. Die Verschiebungsgeschwindigkeit der vierzähligen Ecke müßte demnach im Verlauf des Auflösungsvorganges allmählich zunehmen und erst dann gleiche Werte ergeben, wenn mit dem Endkörper der Auflösung eine konstante Form erreicht ist. Die Änderung der Verschiebungsgeschwindigkeit, die durch die Multiplikation mit dem Kosinus des Neigungswinkels bewirkt wird, beträgt jedoch für die von mir ermittelten größten Winkelwerte nur zwei Einheiten in der zweiten Dezimale, liegt also innerhalb der bei den Dickenmessungen erhaltenen Fehlergrenze. Man kann demnach die mittleren Werte direkt als die Auflösungsgeschwindigkeiten der dem Würfel vicinalen Flächen betrachten. (In den Tabellen mit  $v_{100}$  bzw.  $V_{100}$  bezeichnet.)

Die Verschiebungsgeschwindigkeiten der erst virtuellen, dann reell werdenden Pyramidenwürfel- und Ikositetraëderflächen können aber auf

indirektem Wege ermittelt werden, wenn man folgendes Verfahren einschlägt. Bedeuten in Fig. 20 a die halbe Länge der Würfelkante, s die gemessene Verschiebung der vierzähligen Ecke, s' den Weg, den die in der Würfelkante erst virtuell tangierende, später reell werdende Pyramiden-



würfelfläche zurückgelegt hat,  $\varphi$  den äußeren Neigungswinkel der Pyramidenwürfelfläche gegen die Würfelfläche, so ist

$$s' = a \cdot \sin \varphi + s \cdot \cos \varphi. \tag{III}$$

Ist t die Versuchsdauer, nach welcher s und  $\varphi$  ermittelt wurden, so folgt für die Verschiebungsgeschwindigkeit der Pyramidenwürfelfläche

$$v' = \frac{s'}{t} = \frac{1}{t} (a \cdot \sin \varphi + s \cdot \cos \varphi). \tag{IV}$$

Für die Verschiebungsgeschwindigkeit der Ikositetraëderfläche v'' gilt die gleiche Formel, nur muß für a die Länge der halben Würfelflächendiagonale =d und für  $\phi$  der äußere Neigungswinkel der Ikositetraëderfläche gegen die Würfelfläche  $=\psi$  eingesetzt werden. Es folgt

$$v'' = \frac{1}{t} (d \cdot \sin \psi + s \cdot \cos \psi). \tag{V}$$

Die von mir auf diese Weise ermittelten Verschiebungsgeschwindigkeiten der Pyramidenwürfel- und Ikositetraëderflächen gelten für die dem Würfel am nächsten liegenden Flächen, deren Neigungswinkel allein gemessen wurden. Für die folgenden Tabellen mögen nachstehende Abkürzungen gewählt werden: Nr. = Nummer des Versuches, t = Versuchsdauer in Stunden, v = der nach t Stunden gemessene Verschiebungsbetrag in mm,

V= mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit in mm pro Stunde, T.Z. = Tourenzahl des großen Glasrührers pro Minute.

Die Versuche, nach denen die Verschiebungsgeschwindigkeiten der Pyramidenwürfelflächen ermittelt wurden, sind mit einem Stern (\*) versehen; die Verschiebungsgeschwindigkeit der Ikositetraëderflächen wurde jedesmal nach dem Endversuch berechnet.

Tabelle XIV.

Die Verschiebungsgeschwindigkeiten der Würfelflächen und der ihr vicinalen Pyramidenwürfel- und Ikositetraëderflächen bei verschiedenen Untersättigungsgraden.

			ëde <b>rflächen</b>	bei	verschiedenen		
Untersättigung:	Nr.		v <sub>100</sub>	v <sub>010</sub>		$V_{100}$	T.Z.
0,25%	4	4	0,09	0,0	,	0,085	130
	2	11	0,13	0,4		0,08	125
	3	11/2	0,12	0,43		0,08	130
	4	2	0,47	0,48		0,087	126
	5	3	0,27	0,28		0,091	130
	6	4	0,35	0,3		0,09	128
	7*	6	0,52	0,5		0,088	126
	8	40	0,92	0,90	0,94	0,091	130
	9	15	4,30	1,32	1,31	0,087	130
	10	9	0,84	0,84	0,825	0,092	128
0,5%	1	3	0,10	0,10	0,10	0,13	120
	2	2	0,29	0,39	0,305	0,153	126
	3	4	0,59	0,6	0,60	0,15	128
	4	21	0,39	0,3	7 0,38	0,152	130
	5*	4	0,56	0,50	0,56	0,14	125
	6	8	1,19	4,47	1,18	0,447	125
	7	8	1,21	1,23		0,153	430
	8	3	0,45	0,46	0,455	0,151	130
1 %	4	1	0,16	0,16	0,16	0,32	124
	2	1/2	0,18	0,46	0,47	0,34	430
	3	3	0,20	0,20	0,20	0,28	120
	4	34	0,96	0,96	0,96	0,27	120
	5*	2	0,66	0,67		0,335	430
	6	11	0,49	0,52		0,336	132
	7	4	1,32	1,30	,	0,327	126
	8	9	2,97	2,93	2,95	0,328	128
2 %	4	1	0,51	0,53		0,52	120
,	2	4	0,54	0,56	,	0,55	120
	3	4	0,57	0,55	,	0,56	124
	4*	11	0,85	0,85	,	0,56	125
	5	11	0,70	0,68		0,55	125
	6	21	1,52	1,54	,	0,61	128
		~2	,,	7,02	•,,55	-,	

Untersättigung:	Nr.	ŧ	$v_{100}$	$v_{010}$	Mittel	$V_{100}$	T.Z.
4 %	1	1	0,58	0,60	0,59	1,18	128
70	2	1/2	0,54	0,56	0,55	1,10	126
	3	1	0,56	0,54	0,55	1,10	125
	4*	1	1,08	4,10	1,09	1,09	126
	5	4	1,06	1,08	1,07	1,07	120
	6	4	1,08	4,04	1,06	1,06	124

Tabelle XV.

Mittlere Verschiebungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Untersättigungsgraden am Ausgangskörper (400).

Untersättigung in %:	0,25	0,5	4	2	4
$V_W$	0,082	0,43			~
$V_{100}$	0,089	0,147	0,318	0,570	1,100
$V_{hk0}$	0,106	0,157	0,325	0,584	1,168
$\left(\frac{h}{k} \text{ in } hk0\right)$	22	29	39	48	59
$V_{hkk}$	0,408	0,476	0,354	0,607	1,475
$\left(\frac{h}{k} \text{ in } hkk\right)$	15	46	19	24	49

Die Tabellen XIV und XV lassen deutlich eine Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von dem Untersättigungsgrade der Lösung erkennen. Die Tabelle XV enthält die nach den Formeln IV und V ermittelten Verschiebungsgeschwindigkeiten der Pyramidenwürfel- und Ikositetraëderslächen. Die Würfelsläche besitzt die kleinste, die Pyramidenwürfelslächen eine etwas größere und die Ikositetraëderslächen die größte Verschiebungsgeschwindigkeit. Diesem Resultat entspricht auch das bei dem Auflösungsvorgang beobachtete Verdrängtwerden des Würfels durch den Pyramidenwürfel einerseits und des letzteren durch das Ikositetraëder andererseits. (In der Tabelle XV bedeuten  $V_W$  die mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit der Würfelsläche,  $V_{100}$  die der vierzähligen Ecke.)

Die Auflösungsgeschwindigkeiten der Würfel- und Rhombendodekaëderflächen am Ausgangskörper (100) · (110).

Die Verschiebungsgeschwindigkeit der Rhombendodekaëdersläche läßt sich während des ganzen Auflösungsprozesses verfolgen, weil diese Fläche nicht verschwindet, während die Würfelslächen durch Ikositetraëderslächen verdrängt werden. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Würfelsläche konnte nicht ermittelt werden, daher wurde auch hier wiederum die Verschiebungsgeschwindigkeit der vierzähligen Ecken gemessen und mit  $v_{100}$  bezeichnet. Die Auflösungsgeschwindigleit der Ikositetraëderslächen läßt sich nach der Seite 316 erwähnten Formel IV berechnen; für  $\alpha$  wird die halbe Distanz

der Rhombendodekaëderslächen eingesetzt, da an diesem Ausgangskörper die Ikositetraëderslächen die Kombinationskanten der Würfel- und Rhombendodekaëderslächen tangieren.

Tabelle XVI.

Die Verschiebungsgeschwindigkeiten der dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen und der Rhombendodekaëderflächen bei verschiedenen Untersättigungsgraden.

Unter- sättigung	Nr.	t	$v_{100}$	$v_{110}$	$\frac{v_{100}}{v_{110}}$	$V_{100}$	$V_{110}$	T.Z.
0,25%	4	4	0,06	0,08	0,7500	0,060	0,080	130
01/40/0	2	2	0,14	0,15	0,7333	0,055	0,075	125
	3	21	0,14	0,18	0,7778	0,056	0,072	124
	4	3	0,16	0,24	0,7619	0,053	0,070	120
	5	2	0,44	0,14	0,7857	0,055	0,070	120
	6	3	0,16	0,20	0,8000	0,053	0,067	124
	7	34	0,18	0,23	0,7826	0,052	0,066	125
0,5%	1	4	0,12	0,14	0,8574	0,12	0,14	125
1, 70	2	4	0,45	0,17	0,8823	0,15	0,17	130
	3	11	0,21	0,24	0,8750	0,14	0,16	130
	4	2	0,30	0,32	0,9375	0,15	0,16.	128
	5	4	0,45	0,16	0,9375	0,15	0,16	128
	6	4	0,64	0,66	0,9697	0,16	0,165	126
	7	4	0,60	0,62	0,9677	0,15	0,455	124
	8	3	0,46	0,48	0,9583	0,15	0,16	130
1%	1	1/2	0,19	0,20	0,9500	0,38	0,40	130
,-	2	1/2	0,17	0,18	0,9445	0,34	0,36	130
	3	1 2	0,16	0,16	1,0000	0,32	0,32	128
	4	4	0,33	0,35	0,9428	0,33	0,35	430
	ő	2	0,66	0,67	0,9854	0,33	0,335	430
	6	2	0,64	0,64	1,0000	0,32	0,32	126
	7	2	0,62	0,64	1,0160	0,34	0,305	126
	8	2	0,60	0,59	4,0470	0,30	0,295	125
2%	-1	4	0,64	0,59	1,034	0,64	0,59	130
	2	2	1,10	1,08	1,019	0,55	0,54	122
	3	4	0,56	0,54	1,037	0,56	0,54	120
	4	2	1,24	1,20	1,033	0,62	0,60	130
	5	2	1,22	1,20	1,017	0,61	0,60	128
	6	11	0,96	0,93	1,032	0,64	0,62	130
4 %	4	1	1,03	1,02	1,010	1,03	1,02	125
,	2	4	1,15	1,10	1,045	1,15	1,10	130
	3	4	1,20	1,12	1,071	1,20	1,12	130
	4	4	1,27	1,24	1,025	4,27	1,24	124
	5	4	1,26	1,20	1,050	1,26	1,20	126

Tabelle XVII.

Mittlere Verschiebungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Untersättigungsgraden am Ausgangskörper (400) · (440).

ve and a	abomosti.			
0,25	0,5	4	2	4
0,055	0,446	0,329	0,60	1,18
0,074	0,159	0,336	0,58	1,14
0,087	0,189	0,350	0,62	1,22
131	151	33	42	58
0,7702	0,9206	0,9819	1,0287	1,0405
1,2254	1,1887	1,0417	4,0333	1,0339
	0,25 0,055 0,074 0,087 431 0,7702	0,25     0,5       0,055     0,446       0,074     0,459       0,087     0,489       43½     45½       0,7702     0,9206	0,055     0,446     0,329       0,074     0,459     0,336       0,087     0,489     0,350       43½     45½     33       0,7702     0,9206     0,9819	0,25       0,5       4       2         0,055       0,446       0,329       0,60         0,074       0,459       0,336       0,58         0,087       0,489       0,350       0,62         43½       45½       33       42         0,7702       0,9206       0,9819       1,0287

Die Rhombendodekaëderflächen besitzen bei geringer Untersättigung eine größere Auflösungsgeschwindigkeit als die dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen, welche ihrerseits wiederum sich schneller auflösen als die Würfelflächen. Die berechneten Werte für die Verschiebungsgeschwindigkeit bestimmter am Endkörper der Auflösung auftretenden Ikositetraëderflächen sind höher als die für die Rhombendodekaëderflächen gemessenen Mittelwerte. Die Unterschiede in den Auflösungsgeschwindigkeiten der betrachteten Flächen werden bei 4 proz. und mehr als 4 proz. Untersättigung gleich Null. Für die Rhombendodekaëderfläche gilt der Satz, daß jede Fläche unter konstanten Bedingungen eine konstante Verschiebungsgeschwindigkeit besitzt.

Die Auflösungsgeschwindigkeiten der Würfel- und Oktaëderflächen am Ausgangskörper (100) · (111).

Die Verschiebungsgeschwindigkeit der Oktaëdersläche konnte ebenfalls gut verfolgt werden, da sie nicht so schnell von den Ikositetraëderslächen verdrängt wird wie die Würfelfläche. Die Verschiebungsgeschwindigkeit der Würfelfläche ließ sich an diesem Ausgangskörper nicht ermitteln. Es wurde wiederum die Verschiebung der vierzähligen Ecken gemessen ( $=v_{100}$ ).

Tabelle XVIII.

Die Verschiebungsgeschwindigkeiten der dem Würfel vicinalen Ikositetraederflächen und der Oktaederflächen bei verschiedenen Untersättigungsgraden.

Unter- sättigung	Nr.	t	$v_{100}$	v <sub>111</sub>	$v_{iTi}$	$\frac{v_{100}}{v_{111}}$	$V_{100}$	$V_{111}$	T.Z.
0,25%	4	4	0,12	0,07	0,06	1,846	0,120	0,065	130
	2 ·	2	0,16	0,08	0,10	1,778	0,080	0,045	130
	3	3	0,22	0,13	0,11	1,833	0,073	0,040	126
	4	3	0,23	0,42	0,13	1,840	0,077	0,043	128
	5	4	0,30	0,16	0,17	1,818	0,075	0,044	128
	6	8	0,64	0,36	0,35	1,803	0,080	0,045	130
	7	10	0,82	0,45	0,47	1,782	0,082	0,046	130

Unter- sättigung	Nr.	ŧ	$v_{100}$	$v_{111}$	$v_{i \top i}$	$\frac{v_{100}}{v_{111}}$	V <sub>100</sub>	$V_{111}$	T.Z.
0,5%	4	4	0,19	0,43	0,44	1,583	0,19	0,120	430
, ,-	2	13	0,21	0,10	0,16	1,615	0,14	0,086	125
	3	1	0,14	0,09	0,08	1,647	0,14	0,085	125
	4	5	0,75	0,45	0,45	1,667	0,15	0,090	128
	5	2	0,33	0,24	0,21	1,571	0,165	0,405	430
	6	4	0,17	0,10	0,11	1,619	0,47	0,105	130
1%	1	4	0,32	0,26	0,28	1,185	0,32	0,27	130
,	2	4	0,32	0,26	0,26	1,231	0,32	0,26	130
	3	4	0,28	0,20	0,22	1,333	0,28	0,21	126
	4	4	0,30	0,24	0,26	1,224	0,30	0,25	126
	5	4	0,34	0,27	0,25	1,192	0,34	0,26	430
	6	4	0,34	0,23	0,23	1,348	0,34	0,23	128
	7	2	0,62	0,47	0,46	4,349	0,34	0,24	130
	8	3	0,99	0,75	0,75	1,320	0,33	0,25	130
	9	31	1,05	0,76	0,78	1,364	0,30	0,22	128
2%	4	1	0,29	0,28		4,036	0,58	0,56	130
	2	$\frac{5}{12}$	0,22	0,20		1,100	0,53	0,48	. 120
	3	1	0,28	0,27		4,037	0,56	0,54	125
	4	4	0,54	0,50		1,080	0,54	0,50	125
	5	2	1,06	1,02	noneman.	4,039	0,53	0,54	. 120
	6	4	0,60	0,57		4,053	0,60	0,57	130
	7	1/2	0,34	0,32		1,063	0,68	0,64	130
	8	4	0,54	0,52		1,038	0,54	0,52	126
	9	2	1,28	1,24		1,032	0,64	0,62	130
4 %	4	4	0,98	0,96	0,96	1,021	0,98	0,96	120
	2	2	2,20	2,13	2,45	4,028	1,10	1,07	125
	3	4	1,09	1,05	1,07	1,028	1,09	1,06	125
	4	4	1,20	4,48	1,16	1,026	1,20	4,47	130
	5	2	2,42	2,35	2,37	1,025	1,24	1,18	130
	6	4	4,32	4,23	4,25	1,019	1,08	4,06	126

#### Tabelle XIX.

Mittlere Verschiebungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Untersättigungsgraden am Ausgangskörper (100)-(111).

Untersättigung in %	0,25	0,5	4	. 2	4
$V_{100}$	0,084	0,159	0,309	0,587	1,444
$V_{111}$	0,046	0,098	0;243	0,549	4,083
$\frac{\overline{V_{100}}}{\overline{V_{111}}}$	1,814	1,617	1,280	1,042	1,023

Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystallogr. LIV.

Die Unterschiede in den Auflösungsgeschwindigkeiten der dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen und der Oktaëderflächen nehmen mit steigender Untersättigung allmählich ab. Innerhalb eines bestimmten Untersättigungsgrades ist die Auflösungsgeschwindigkeit sowohl für die dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen wie für die Oktaëderflächen konstant.

Ein Vergleich der bei den Versuchen über die Auflösungsgeschwindigkeit in verschieden untersättigten 5% Harnstoff führenden Kochsalzlösungen erhaltenen Resultate läßt eine deutliche Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von dem Untersättigungsgrade erkennen. Je höher die Untersättigung, desto größer die Verschiebungsgeschwindigkeit. Die Verschiebungsgeschwindigkeit der dem Würfel vicinalen Flächen an den drei verschiedenen Ausgangskörpern gibt bei gleicher Untersättigung nahezu gleiche Resultate; auch die für bestimmte Ikositetraëderflächen berechneten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung. Noch besser läßt sich diese Erscheinung an den vollkommen ebenbleibenden Rhombendodekaëder- und Okta- derflächen beobachten. Es gilt also der Satz: »Jede Fläche besitzt unter bestimmten Bedingungen eine bestimmte, von ihrer Größe und Umgrenzung unabhängige Verschiebungsgeschwindigkeit. «

Die Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit verschiedenartiger Krystallflächen treten besonders bei geringen Untersättigungen hervor, nehmen aber mit steigender Untersättigung schnell ab. Für die Rhombendodekaëdersläche wird der Unterschied gegen die dem Würfel vicinalen Ikositetraëderslächen bei ungefähr 1 % Untersättigung gleich Null, für die Oktaëderfläche zeigen sich Unterschiede noch bei 4% Untersättigung. Von den betrachteten Flächen besitzt die Oktaëdersläche die kleinste, die dem Würfel vicinalen Pyramidenwürfelflächen eine etwas größere Verschiebungsgeschwindigkeit, während die der Würfelsläche, die nur bei 0,25 und 0,5 % Untersättigung ermittelt werden konnte, einen Zwischenwert einnimmt. Die {hk0} wiederum werden an Schnelligkeit von den Ikositetraëder- und Rhombendodekaëderslächen übertrossen. Dieser Reihensolge entspricht auch das Auftreten der Pyramidenwürfel- und Ikositetraederslächen an den würfelförmigen Ausgangskörpern, das Verdrängtwerden der Würfel- und Oktaëderslächen von den Ikositetraëderslächen am Ausgangskörper (100) · (111). Die Rhombendodekaëderfläche, die an Größe der Verschiebungsgeschwindigkeit der Ikositetraëderfläche sehr nahe kommt, konkurriert am Ausgangskörper (100) · (110) infolge der geringen Urpunktsdistanz mit Erfolg gegen die Ikositetraëderslächen. Besitzt dagegen die Rhombendodekaëdersläche eine im Verhältnis zu ihrer Auflösungsgeschwindigkeit zu große Urpunktsdistanz, so wird sie trotz ihrer relativ großen Verschiebungsgeschwindigkeit nicht reell. Bei kugelförmigen Ausgangskörpern besitzen alle nur möglichen Flächen die gleiche Urpunktsdistanz. In 0,25-1% untersättigten Lösungen ist der Endkörper der Auflösung ein bloßes Ikositretraëder; bei 2 und 4% Untersättigung verrunden die zweizähligen Ecken, indem hier nicht nur die Rhombendodekaëderslächen, sondern auch eine ganze Reihe der ihnen benachbarten Pyramidenwürfelslächen am Endkörper ausgebildet sind.

b) Die Auflösungsgeschwindigkeiten der Würfel-, Rhombendodekaëder- und Oktaëderflächen bei 1 proz. Untersättigung in Kochsalzlösungen mit verschieden-prozentigem Harnstoffzusatz.

Die Auflösungsgeschwindigkeiten wurden in 10, 20, 40, 60 und 80% Harnstoff führenden Kochsalzlösungen ermittelt, die um 1% untersättigt waren. Es gelten hier dieselben Lösungen, Versuchsanordnungen und Bedingungen wie die für die Auflösungskörper angewendeten. Bei der Messung der Verschiebungsgeschwindigkeiten wurde wie vorher verfahren.

## Ausgangskörper {100}.

Die Verschiebungsgeschwindigkeit der Würfelfläche konnte nicht ermittelt werden, da sie bereits nach dem ersten Versuch von ihr vicinalen Pyramidenwürfelflächen verdrängt war. Es wurde wiederum die Verschiebungsgeschwindigkeit der vierzähligen Ecken ermittelt und diese mit  $v_{100}$  bzw.  $v_{010}$  bezeichnet.

Tabelle XX.

Die Verschiebungsgeschwindigkeit der dem Würfel vicinalen Flächen bei verschiedenprozentigem Harnstoffzusatz.

Harnstoffzusatz	Nr.	t	$v_{100}$	$v_{010}$	Mittel	$V_{100}$	T.Z.
10%	4	1/2	0,14	0,16	0,45	0,30	130
·	2	4	0,30	0,32	0,34	0,34	126
	3	2	0,64	0,64	0,64	0,32	130
	4*	4	0,34	0,29	0,30	0,30	130
	5	3	1,04	1,06	1,05	0,35	130
	6	4	1,37	4,35	4,36	0,34	128
	7	6	1,96	2,00	1,98	0,33	130
	8	5	4,62	1,58	1,60	0,32	127
20%	4	1 2	0,16	0,18	0,17	0,34	130
	2	1/2	0,47	0,15	0,16	0,32	130
	3	1	0,15	0,15	0,15	0,30	126
	4	2	0,65	0,67	0,66	0,33	128
	5	2	0,65	0,63	0,64	0,32	130
	6*	$2\frac{1}{2}$	0,73	0,75	0,74	0,30	125
	7	4	4,47	1,15	1,16	0,29	125
	8	5	1,56	1,54	1,55	0,34	128

Harnstoffzusatz	Nr.	ŧ	v <sub>100</sub>	v <sub>010</sub>	Mittel	$V_{100}$	T.Z.
40%	. 4	1/2	0,47	0,16	0,165	0,33	128
	2	3	0,23	0,25	0,24	0,32	126
	3	2	0,54	0,54	0,54	0,27	120
	4	2	0,57	0,59	0,58	0,29	124
	5	3	0,95	0,95	0,95	0,32	128
	6*	7	2,19	2,17	2,18	0,34	130
	7	2	0,60	0,60	0,60	0,30	125
	8	6	1,67	1,69	1,68	0,28	125
60%	4	1 2	0,09	0,07	0,08	0,16	130
	2	4	0,15	0,45	0,15	0,15	126
	3	5	0,74	0,76	0,75	0,15	126
	4	3	0,53	0,49	0,54	0,17	. 430
	5*	4	0,64	0,62	0,63	0,16	130
	6	4	0,65	0,63	0,64	0,46	430
	7	4	0,60	0,62	0,64	0,15	126
	8	7	1,09	1,13	4,44	0,16	130
80%	4 .	1 2	0,07	0,09	0,08	0,16	130
	2	3	0,12	0,12	0,12	0,16	130
	3	2	0,29	0,27	0,28	0,14	123
	4	3	0,46	0,44	0,45	0,15	126
	5	2	0,27	0,29	0,28	0,14	124
	6	5	0,74	0,72	0,73	0,45	125
	7*	4	0,56	0,54	0,55	0,14	120
	8	5	0,74	0,76	0,75	0,15	125
	9	10	1,53	1,51	1,52	0,15	126
	10	4.4	1,76	1,80	1,78	0,16	130

Tabelle XXI.

Mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit der dem Würfel vicinalen Pyramidenwürfelund Ikositetraëderflächen bei verschieden-prozentigem Harnstoffzusatz.

Harnstoffzusatz in %	5	40	20	40	60	80
V100	0,348	0,324	0,344	0,302	0,457	0,450
VARO	0,325	0,345	0,348	0,336	0,477	0,163
$\left(\frac{h}{k} \text{ in } hk 0\right)$	39	46	56	28	29	281
$V_{hkk}$	0,354	0,345	0,322	_	_	-
$\left(\frac{h}{k} \text{ in } hkk\right)$	19	42	46	. <del></del>	_	No constitute

Die Auflösungsgeschwindigkeit der dem Würfel vicinalen Flächen ist für verschiedenen Harnstoffzusatz bei 1 proz. Untersättigung innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Werte, die sich auf Harnstoff-Kochsalzlösungen von 60 und 80 % Harnstoffzusatz beziehen, sind aus Lösungen ermittelt worden, welche aus nur 61 reiner gesättigter Chlornatriumlösung durch Zusatz von Harnstoff und NaCl gewonnen waren. Sie ergaben untereinander gleiche, aber nur halb so große Verschiebungsgeschwindigkeiten als die Werte bei 40, 20 und 40% Harnstoffzusatz. Die Verschiebungsgeschwindigkeit der dem Würfel benachbarten Pyramidenwürfel- und Ikositetraëderslächen wurde nach den angegebenen Formeln IV und V (S. 316) berechnet. Es zeigt sich auch hier wiederum gemäß den bei den Auflösungserscheinungen gemachten Beobachtungen, daß die zuletzt an dem Auflösungskörper auftretenden steilsten Pyramidenwürfelflächen eine größere Verschiebungsgeschwindigkeit besitzen als die zuerst auftretenden flacheren, die jedoch kleiner ist als die der {hkk}, die schließlich allein am Endkörper ausgebildet sind. Die Verschiebungsgeschwindigkeit der Ikositetraëderflächen bei 40-80 % Harnstoffzusatz konnte nicht berechnet werden, da sich keine Messungen der Neigungswinkel bewerkstelligen ließen.

## Ausgangskörper (100) · (110).

An diesem Ausgangskörper wurde wiederum die Verschiebungsgeschwindigkeit der vierzähligen Ecke ermittelt, da die Würfelfläche während des Auflösungsvorganges nicht erhalten blieb. Dagegen ließ sich die Verschiebung der glatt- und ebenbleibenden Rhombendodekaëderflächen gut messen.

Tabelle XXII.

Die Verschiebungsgeschwindigkeit der dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen und der Rhombendodekaëderflächen bei verschieden-prozentigem Harnstoffzusatz.

Harnstoffzusatz	Nr.	t	$v_{100}$	v <sub>110</sub>	$\frac{v_{100}}{v_{110}}$	$V_{i00}$	$V_{110}$	T.Z.
10%	4	1/2	0,16	0,18	0,8889	0,32	0,36	130
	2	1/2	0,17	0,18	0,9445	0,34	0,36	430
	3	4	0,30	0,32	0,9375	0,30	0,32	128
	4	4	0,34	0,37	0,9189	0,34	0,37	132
	ŏ	2	0,68	0,68	1,0000	0,34	0,34	134
	6	3	0,96	0,99	0,9697	0,32	0,33	130
20%	4	1 2	0,20	0,20	1,0000	0,40	0,40	430
	2	1 2	0,17	0,18	0,9445	0,34	0,36	130
	3	1/2	0,15	0,47	0,8823	0,30	0,34	128
	4	4	0,37	0,39	0,9487	0,37	0,39	130
	5	3	0,92	0,93	0,9893	0,34	0,34	126
	6	4	1,40	4,47	0,9524	0,35	0,37	130
	7	3	1,09	1,15	0,9478	0,36	0,38	130

Harnstoffzusatz	Nr.	t	$v_{100}$	$v_{110}$	$\frac{v_{100}}{v_{110}}$	$V_{100}$	$V_{110}$	T.Z.
40%	4	1.	0,15	0,18	0,8333	0,30	0,36	128
,-	2	4	0,29	0,32	0,9063	0,29	0,32	126
	3	4	0,34	0,35	0,8387	0,34	0,35	127
	4	2	0,70	0,74	0,9459	0,35	0,37	430
	5	3	1,05	1,08	0,9722	0,35	0,36	132
	6	3	1,02	1,07	0,9533	0,34	0,36	430
	7	2	0,64	0,68	0,9412	0,32	0,34	130
	8	3	0,96	0,98	0,9796	0,32	0,33	430
60%	1	1/2	0,07	0,08	0,8750	0,14	0,16	130
,,,	2	1	0,15	0,16	0,9375	0,45	0,16	430
	3	4	0,16	0,47	0,9412	0,16	0,17	130
	4	2	0,32	0,35	0,9143	0,16	0,175	128
	5	2	0,32	0,34	0,9412	0,46	0,47	128
	6	2	0,33	0,37	0,8919	0,165	0,185	130
	7	2	0,30	0,32	0,9375	0,15	0,16	126
	8	4	0,64	0,63	0,9682	0,15	0,158	126
80%	4	1/2	0,09	0,10	0,9000	0,18	0,20	132
	2	1	0,16	0,17	0,9412	0,16	0,17	130
	3	4	0,45	0,16	0,9375	0,15	0,46	128
	4	2	0,32	0,34	0,9412	0,16	0,17	130
	5	3	0,49	0,54	0,9074	0,16	0,18	131
	6	5	0,81	0,88	0,9205	0,16	0,175	130

#### Tabelle XXIII.

Mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit der dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen und der Rhombendodekaëderflächen bei verschieden-prozentigem Harnstoffzusatz.

Harnstoffzusatz in	%: 5	10	20	40	60	80
$V_{100}$	0,329	0,327	0,347	0,322	0,455	0,162
$V_{110}$	0,336	0,347	0,364	0,349	0,167	0,173
$\frac{V_{100}}{V_{110}}$	0,9819	0,9432	0,9407	0,9251	0,9258	0,9246
$V_{h \ k \ k}$	0,350	0,355	0,360	0,348	0,175	0,490
$\left(\frac{h}{k} \text{ in } hkk\right)$	33	4.1	46	39	40	40
$\frac{V_{hkk}}{V_{110}}$	1,0417	1,0230	0,9890	1,0000	1,0480	1,0983

#### Tabelle XXIV.

Die Verschiebungsgeschwindigkeit der Rhombendodekaëderslächen bei 80% Harnstoffzusatz und bei 4 proz. Untersättigung ermittelt an einem modellartigen Rhombendodekaëder.

Nr.	t	v <sub>110</sub>	$v_{1T0}$	$v_{011}$	$v_{0T1}$	v <sub>101</sub>	$v_{\mathrm{T01}}$	Mittel	$V_{110}$	T.Z.
4	2	0,35	0,36	0,36	0,37	0,35	0,37	0,360	0,180	134
2	3	0,54	0,55	0,53	0,52	0,55	0,53	0,537	0,179	435
3	3	0,56	0,55	0,54	0,55	0,53	0,52	0,545	0,173	130
4	2	0,32	0,34	0,34	0,33	0,32	0,34	0,323	0,161	128
5	4	0,73	0,72	0,72	0,74	0,70	0,72	0,747	0,179	132
6	5	0,88	0,89	0,87	0,89	0,89	0,86	0,880-	0,176	133

Die Auflösungsgeschwindigkeiten der dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen sind nahezu einander gleich und ändern sich bei steigendem Harnstoffzusatz sehr langsam. Die Tabelle XXIV gibt wiederum einen Beweis für den Satz, daß die Verschiebungsgeschwindigkeit einer Fläche unter bestimmten Bedingungen einen von ihrer Größe und Umgrenzung unabhängigen bestimmten Wert hat.

## Ausgangskörper (100) · (111).

#### Tabelle XXV.

Die Verschiebungsgeschwindigkeiten der dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen und der Oktaëderflächen bei verschieden-prozentigem Harnstoffzusatz.

Harnstoff- zusatz	Nr.	ŧ	$v_{100}$	v <sub>111</sub>	$v_{i T i}$	$\frac{v_{100}}{v_{111}}$	$V_{100}$	$V_{iii}$	T.Z.
10%	4	4	0,34	0,25	0,27	1,3077	0,34	0,26	134
·	2	4	0,36	0,32	0,28	1,2000	0,36	0,30	134
	3	4	0,29	0,23	0,21	4,3482	0,29	0,22	130
	4	4	0,30	0,22	0,26	1,2500	0,30	0,24	130
	5	2	0,64	0,48	0,46	1,3334	0,32	0,24	132
	6	2	0,62	0,46	0,48	4,3494	0,34	0,24	130
	7	4	4,21	0,99	1,01	1,3043	0,30	0,23	130
	8	8	2,53	1,89	1,87	1,3191	0,34	0,24	128
20%	4	1/2	0,15	0,12	0,13	1,2000	0,30	0,25	130
	2	1/2	0,45	0,12	0,11	1,3043	0,30	0,23	130
	3	1/2	0,44	0,10	0,11	1,3333	0,28	0,21	130
	4	1	0,32	0,23	0,25	4,3333	0,32	0,24	132
	5	4	0,34	0,27	0,25	1,3077	0,34	0,26	135
	6	4	0,33	0,24	0,26	1,3200	0,33	0,25	132
	7	2	0,62	0,48	0,46	1,3191	0,34	0,235	130
	8	4	1,30	0,96	1,00	1,3265	0,325	0,245	132
	9	4	1,20	0,94	0,93	1,3043	0,30	0,23	130

Harnstoff- zusatz	Nr.	ŧ	$v_{100}$	$v_{111}$	$v_{i \top i}$	v <sub>100</sub> v <sub>111</sub>	$V_{100}$	$V_{iii}$	T.Z.
40%	4	4	0,32	0,26	0,24	1,2800	0,32	0,25	130
,-	2	2	0,64	0,46	0,50	1,3334	0,32	0,24	128
	3	2	0,60	0,43	0,45	1,3637	0,30	0,22	126
	4	4	1,28	0,98	0,96	1,3334	0,32	0,24	130
	5	5	1,56	1,16	1,14	1,3565	0,34	0,23	430
	6	4	1,26	0,89	0,94	1,4000	0,32	0,23	132
60%	4	1	0,16	0,15	0,17	1,0000	0,160	0,160	130
	2	4	0,17	0,10	0,08	1,8889	0,170	0,090	132
	3	4	0,16	0,09	0,08	1,6842	0,160	0,095	130
	4	2	0,34	0,20	0,22	1,4772	0,455	0,105	128
	5	4	0,64	0,43	0,42	1,4353	0,152	0,106	126
	6	4	0,64	0,43	0,45	1,4545	0,160	0,440	130
80%	4	1	0.16	0,12	0,10	1,4545	0,160	0,110	130
	2	4	0,17	0,11	0,10	1,6190	0,170	0,105	130
	3	2	0,33	0,20	0,22	1,5714	0,165	0,105	132
	4	4	0,65	0,42	0,40	1,5854	0,162	0,102	130
	5	5	0,83	0,53	0,54	1,5514	0,166	0,407	130
	6	5	0,85	$0,\!55$	0,53	1,5741	0,170	0,108	433

#### Tabelle XXVI.

Mittlere Verschiebungsgeschwindigkeit der dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen und der Oktaëderflächen bei verschieden-prozentigem Harnstoffzusatz.

Harnstoffzusatz in	%: 5	10	20	40	60	80
$V_{100}$	0,309	0,346	0,344	0,315	0,1595	0,4655
$V_{111}$	0,243	0,245	0,239	0,235	0,111	0,106
$\frac{V_{100}}{V_{111}}$	4,2795	1,2937	4,3054	1,3445	1,4900	4,5593

Das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten der dem Würfel vicinalen Ikositetraëderflächen und der Oktaëderflächen nimmt mit steigendem Harnstoffgehalt zu; die ersteren besitzen eine fast konstante Auflösungsgeschwindigkeit, während diejenige der Oktaëderfläche mit steigendem Harnstoffgehalt allmählich abnimmt.

Die bei höherem Harnstoffgehalt ermittelten Auflösungsgeschwindigkeiten zeigen eine Abhängigkeit der Verschiebungsgeschwindigkeit von dem Lösungsmittel. Während die der Würfelfläche vicinalen Flächen und die Rhombendodekaëderflächen bei steigendem Harnstoffgehalt, aber gleichbleibender Untersättigung eine konstante und untereinander gleiche Verschiebungsgeschwindigkeit zu besitzen scheinen, nimmt die Verschiebungsgeschwindigkeit der Oktaëderfläche mit steigendem Harnstoffzusatz allmählich ab.' Die Pyramidenwürfel- und Ikositetraëderflächen besitzen eine im

Verhältnis zur Würfelsläche größere Verschiebungsgeschwindigkeit, weshalb sie auch bei der Auflösung an den untersuchten Krystallkörpern reell werden konnten. Das Rhombendodekaëder ist an den Endkörpern der Kugel, die aus 10-20 % Harnstoff führenden Kochsalzlösungen erhalten wurden, neben einer Reihe von ihm vicinalen Pyramidenwürfelflächen als verrundete Fläche realisiert, während es bei 40-80% Harnstoffzusatz nicht auftritt. Oktaëderslächen sind infolge ihrer geringen Verschiebungsgeschwindigkeit nicht von langer Dauer; sie werden in das virtuelle Reich zurückgedrängt. Die Rhombendodekaëderflächen des Ausgangskörpers {400} · {440} bleiben während des ganzen Auflösungsprozesses erhalten, und zwar erstens infolge ihrer geringen anfänglichen Urpunktsdistanz, zweitens, weil ihre Verschiebungsgeschwindigkeit nur ungefähr gleich derjenigen der dem Würfel benachbarten flacheren  $\{hkk\}$  ist. Es bestätigte sich wiederum bei diesen Versuchen, daß die Flächen unter bestimmten Bedingungen eine bestimmte, von ihrer Größe und Umgrenzung unabhängige Verschiebungsgeschwindigkeit hesitzen.

#### Hauptergebnisse.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen über die Auflösung von Chlornatriumkrystallen in harnstoffhaltigen Lösungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

- 4. Die Form der Auflösungskörper und der Endkörper der Auflösung ist abhängig von dem Untersättigungsgrade des Lösungsmittels.
- 2. Harnstoffzusatz zu Chlornatriumlösungen bewirkt nicht nur beim Wachstum sondern auch bei der Auflösung eine Formbeeinflussung; diese macht sich in der Form der Auflösungskörper und der Endkörper der Auflösung geltend.
- 3. Bei dem Endkörper der Auflösung bilden sich scharfe Ecken an den Polen derjenigen Flächen, welche an dem Endkörper des Wachstums vorherrschen, wenn sich Auflösung und Wachstum bei gleichem Harnstoffgehalt vollziehen.
- 4. Bei der Formbeeinflussung durch verschiedenen Harnstoffzusatz scheinen »Schwellenwert« (beginnende Beeinflussung) und »Höhenwert« (maximale Beeinflussung) sowohl für das Wachstum wie für die Auflösung die gleichen Werte zu haben.
- 5. Bei bestimmtem Harnstoffzusatz und bei bestimmter Untersättigung besitzt jede Fläche während des ganzen Auflösungsprozesses eine konstante Auflösungsgeschwindigkeit.
- 6. Die Unterschiede in den Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächenarten nehmen mit steigender Untersättigung ab.
- 7. Höherer Harnstoffgehalt bewirkt eine Erhöhung des Unterschiedes der Auflösungsgeschwindigkeiten der dem Würfel vicinalen Ikositetraëder-flächen und der Oktaëderflächen.

8. Der Endkörper der Auflösung zeigte sich in manchen Fällen, wie Johnsen theoretisch voraussah, abhängig von der Form des Ausgangskörpers. So lieferte bei 80% Harnstoffzusatz und bei 4 proz. Untersättigung ein modellartiges Rhombendodekaëder als Endkörper wieder ein modellartiges Rhombendodekaëder, während unter den gleichen Bedingungen eine Kugel als Endkörper einen Krystallkörper ergab, der einem Hexaëder mit stark gekrümmten Kanten und Flächen glich und dessen vierzählige Ecken Spuren von Ikositetraëderkanten in Form eines kleinen vierstrahligen Sternchens aufwiesen. Eine Kombination {100} · {114} ging in einen Endkörper über, der einem Ikositetraëder glich, dessen zweizählige Ecken aber von gekrümmten Kanten überspannt wurden, die den Hexaëderkanten benachbart sind. (Vgl. Taf. X, Fig. 24 Rhombendodekaëder, Fig. 20 Endkörper der Auflösung der Kugel und Taf. X, Fig. 45 Endkörper der Auflösung einer Kombination {100} · {114} bei 80% Harnstoffzusatz und bei 4 proz. Untersättigung.)

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität Kiel ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, dem Direktor desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Johnsen, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Ausführung stets in der wohlwollendsten Weise unterstützte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Kiel, Mineralogisches Institut und Museum der Universität.

## Tafelerklärung.

(Zu Tafel X.)

Abkürzungen: U. = Untersättigung, H.Z. = Harnstoffzusatz.

Fig. 2-7. Auflösungskörper und Endkörper der Auflösung eines würfelförmigen Ausgangskörpers (Fig. 4).

Fig. 2—5 bei 0,25 proz. U. und bei 5 % H.Z.; Auflösungskörper: I. Stadium  $\{400\} \cdot \{h \, k\, 0\}$  Fig. 2, II. Stadium  $\{h \, k\, 0\}$  Fig. 3 (Photographie eines Krystallkörpers bei 0,5 proz. U.), III. Stadium  $\{h \, k\, 0\} \cdot \{h \, k\, k\}$  Fig. 4; Endkörper der Auflösung  $\{h \, k\, k\}$  Fig. 5.

Fig. 6. Endkörper bei 4 proz. U. und bei 40% H.Z.

Fig. 7. Endkörper bei 1 proz. U. und bei 80% H.Z.

Fig. 8—40. Endkörper der Auflösung  $\{h\,k\,k\}\cdot\{140\}$  einer Kombination  $\{100\}\cdot\{140\}$ .

Fig. 8 bei 0,5 proz. U. und bei 5% H.Z.

Fig. 9 bei 1 proz. U. und bei 40% H.Z.

Fig. 40 bei 4 proz. U. und bei 80 % H.Z.

Fig. 44-45. Auflösungskörper und Endkörper der Auflösung einer Kombination (100) · (144).

Fig. 11 und 12. Auflösungskörper  $\{h\,k\,k\}\cdot\{111\}$  in zwei verschiedenen Stadien bei 0,5 proz. U. und bei 5% H.Z.

Fig. 43. Endkörper  $\{h \ k \ k\}$  bei 0,25 proz. U. und bei 5% H.Z.

Über die Auflösung von Chlornatriumkrystallen in harnstoffhaltigen Lösungen. 331

Fig. 14. Endkörper {hkk} bei 1 proz. U. und bei 40% H.Z.

Fig. 45. Endkörper {hkk} bei 4 proz. U. und bei 80% H.Z.

Fig. 46—20. Auflösungskörper und Endkörper der Auflösung einer Kugel.

Fig. 46. Auflösungskörper bei 0,25 proz. U. und bei 5% H.Z.

Fig. 47. Endkörper  $\{h \ k \ k\}$  bei 0,5 proz. U. und bei 5% H.Z.

Fig. 48. Endkörper bei 1 proz. U. und bei 20 % H.Z.

Fig. 19. Endkörper bei 1 proz. U. und bei 40 % H.Z.

Fig. 20. Endkörper bei 1 proz. U. und bei 80% H.Z.

Fig. 24. Endkörper der Auflösung {140} eines Rhombendodekaëders bei 4 proz. U. und bei 80% H.Z.

Die Aufnahme der Krystallkörper in natürlicher Größe geschah nach einem von Dr. Wetzel-Kiel angewandten Verfahren in indirektem Licht. (Vgl. 6. Jahresber. d. Niedersächs. geol. Ver. 1913, 28.) Die Lichtquelle beleuchtete ein Gypsparaboloid (mit Lithopone-weiß überstrichen), in dessen Brennpunkt sich das Objekt befand, während das Objektiv des photographischen Apparates hinter dem im Scheitel durchbohrten Paraboloid angebracht war.

## XXI. Weitere Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenites.

Von .

E. Dittler in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

In einer früheren Mitteilung dieser Zeitschrift1) ist über die Umwandlung des natürlichen Wulfenites in Hydrocerussit und die neuerliche Verwandlung dieses Karbonates in das Bleimolybdat berichtet worden. In weiterer Fortsetzung und zum Abschluß dieser Versuche wurde es unternommen, die Einwirkung molybdänsaurer Lösungen auf Bleiglanz, amorphes Bleisulfid und verschiedene Bleikarbonate zu studieren, wobei die letzterwähnten Salze wegen ihrer größeren Reaktionsfähigkeit besondere Berücksichtigung fanden. G. Bischof<sup>2</sup>) führt aus, daß von 47 bekannten Wulfenitfundorten 9 existieren, in denen der Wulfenit in Begleitung mit kohlensaurem Bleioxyd vorkommt. Auch mit zersetztem kohlensaurem Bleioxyd wurde Wulfenit angetroffen. Er vermutete deshalb, daß das Gelbbleierz aus dem Weißbleierz hervorgegangen sei. Für diese Vermutung spräche ein von Boussingault analysiertes Gelbbleierz, das 49,5 % kohlensaures Bleioxyd enthielt. »Da sich Bleiglanz in kohlensaures Bleioxyd zersetzt, so ist es wahrscheinlich, daß auch die Pseudomorphosen von molybdänsaurem Bleioxyd nach Bleiglanz aus kohlensaurem Bleioxyl entstanden seien.« G. Bischof suchte auch Gelbbleierz darzustellen, indem er zu einer Lösung von kohlensaurem Bleioxyd in kohlensaurem Wasser molybdänsaures Ammoniak setzte; er erhielt eine milchweiße Flüssigkeit, die er nicht näher analysierte und aus deren Auftreten auf eine Umwandlung dieses Karbonates in molybdänsaures Blei geschlossen wurde. Es handelt sich hierbei offenbar um eines jener

<sup>4)</sup> E. Dittler, Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenites, diese Zeitschr. 1913, 53, 158.

<sup>2)</sup> G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Bonn 1855, II/3, 1980.

komplexen Bleisalze, die ihre Analogie in den molybdänsauren Ca- und BaVerbindungen besitzen, aber nicht um Wulfenit (siehe hierüber die 4. Mitteilung, Seite 169). G. Bischof vermutete ferner, daß die Molybdänsäure
im kohlensauren Kalk zu suchen sei, weil viele Gelbbleierze Kalk (ein
Vorkommen aus Chile bis 6,3 %) enthalten. »Künstlicher molybdänsaurer
Kalk, aus Chlorcalcium und molybdänsaurem Ammoniak dargestellt, färbt
eine Lösung von kohlensaurem Bleioxyd in  $CO_2$ -haltigem Wasser so lange
stark gelblich weiß, als noch Chlorcalcium anwesend ist. « Die Löslichkeit
des molybdänsauren Kalkes in Wasser, das in geringer Menge Ca''- und Cl'Ionen enthält, ist nach G. Bischof größer als in reinem Wasser und da
Chlorcalcium ein häufiger Bestandteil der Quellwässer ist, so befördern
solche Gewässer vielleicht die Löslichkeit des molybdänsauren Kalkes »vielleicht wäre es dieses so leichtlösliche Salz, das die Bildung von Wulfenit
in solchen Gangformationen, die Molybdänglanz nicht enthalten, veranlaßt hätte«.

Diese Ansichten G. Bischofs sind durch das Experiment nicht erhärtet, aber einige Vorkommen in der Natur scheinen seine Hypothesen nicht ganz auszuschließen. Gelegentlich einer Exkursion, die Herr Hofrat Prof. Dr. C. Doelter in die Bleigruben von Bleiberg und Raibl unternahm, hatte ich Gelegenheit, einige Wulfenitvorkommen persönlich in Augenschein zu nehmen. Wie überall in Kärnten ist der Wulfenit auch dort an die Kalke der oberen Trias gebunden; fast immer ist der Bleiglanz von Wulfenitkrusten und -rinden überzogen, doch gewahrt man hier und da auch z. B. im Bleiberger Franz Josephstollen bei km 3/II feinkörnige Wulfenitschnüre den Kalkstein durchziehen, ohne daß Bleiglanz in der Nähe auftritt. Die Farbe dieser Wulfenitschnüre ist lichtgelb und allgemein bemerkt man, daß die Farbe um so heller wird, je weiter abseits sie vom Bleiglanz sitzen. Oft ist auch zwischen dem Bleiglanz und dem Wulfenit eine Karbonatschicht ausgebreitet, auf der kleine Krystalle des Minerals sitzen. Diese Karbonatschicht enthält neben Kalk häufig Blei; an einigen Stufen erkennt man, wie diese Schicht wieder aufgelöst wurde, ohne daß sich der Wulfenit mit gelöst hätte. Das Bleikarbonat ist in CO2-haltigem Wasser leicht löslich, während Wulfenit nur langsam angegriffen wird. Man findet deshalb den Wulfenit in wohlerhaltenen Krystallen auf dem Bleiglanz selbst aufsitzend, während der Bleiglanz stark zersetzt ist.

Von der Paragenese Wulfenit-Cerussit berichtet neuerdings M. Henglein. In Hornsteinbreccien findet sich Bleiglanz, auf diesem Cerussit und auf letzterem Wulfenit, es hat den Anschein, als ob der Wulfenit aus dem Cerussit entstanden wäre<sup>1</sup>).

<sup>4)</sup> M. Henglein, Z. prakt. Geol. 4943, 21, 6.

Bleiglanzmassen, die den aus verwittertem Granit bestehenden Wandungen der Krystallhöhle am Tiefengletscher, Kanton Uri aufsitzen,

enthalten neben Cerussit und Laumontit noch das Bleisulfokarbonat Leadhillit und Wulfenit 1).

#### 1. Versuche im Extraktionsapparat.

1. Je 3 g mittelst des Beuteltuches gesiebter Wulfenitproben wurden mit 500 cm³ destillierten Wassers durch 120 Stunden bei 100° Celsius im Extraktionsapparat behandelt. Der Apparat stellt ein umgearbeitetes Modell des Pribram'schen Apparates vor und ist so gebaut, daß eine möglichst große Oberfläche der Mineralproben der Einwirkung der Flüssigkeit ausgesetzt wird. Gleichzeitig kann durch ein seitlich angebrachtes Rohr Kohlensäure zur Vermeidung der Oxydation durch den Apparat geleitet werden (Fig.) ²).

Der Wulfenit wird durch das zirkulierende heiße Wasser nicht einfach gelöst, sondern zersetzt, d. h. es werden aus dem Molekül gewisse Bestandteile herausgenommen, während gleichzeitig eine Anreicherung an Blei statthat.

Aus dem hellbraun gefärbten kol-

loiden Filtrate — es läßt sehr schwer auch durch das Schleicher'sche Pergamentfilter filtrieren — wurde ein aliquoter Teil (20 cm³) abpipettiert und im gewogenen Porzellantiegel der Rückstand bestimmt.

I. II. Eingewogene Substanz: 3,4453 g 2,9677 g extrahierte Substanz: 0,4338 g 0,4397 g in Prozenten: 4,25% 4,74%

Bei 100° wird der Wulfenit ziemlich rasch angegriffen.

<sup>4)</sup> J. Roth, Allgemeine und chemische Geologie, Berlin 1879, 243 (s. Schmidt, diese Zeitschr. 38, 200, Red.).

<sup>2)</sup> P. Niggli und J. Johnston, haben die Wichtigkeit der Kenntnis der Hydrolyse der Silikate wieder betont (Neues Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal. 1914, 37, 529). Zum Studium der Einwirkung reinen und  $CO_2$ -haltigen Wassers auf Silikate und ihrer Zersetzungsprodukte eignet sich der oben beschriebene Apparat, durch dessen Anwendung die  $H_2O$ -löslichen Stoffe ziemlich rasch angereichert werden können, während das Mineral stets von Neuem mit dem Lösungsmittel in Berührung kommt.

Der Rückstand des Filtrates reagiert stark alkalisch und ist ein schwach gelb gefärbtes Kolloid, das in Salzsäure löslich ist und aus Molybdänsäure besteht; dagegen ist kein Blei vorhanden.

Denselben Rückstand (kolloidales  $MoO_3$ ) erhält man, wenn man eine stark salzsaure Lösung von  $Na_2MoO_4$  der Dialyse unterwirft. Man erhält dann eine gelbe Flüssigkeit, die beim Verdunsten gummiartig  $^1$ ) und erst beim Erhitzen auf Rotglut wasserfrei wird.

## 2. Umwandlung von $CaMoO_4 \rightarrow PbMoO_4$ .

Es existieren mehrere Calcium molybdate; das normale Calciummolybdat,  $CaMoO_4$ , entsteht durch Fällung von  $Na_2MoO_4$  mit  $CaCl_2$  (Ullik). Das Natriummolybdat wird durch  $CaCl_2$  erst beim Kochen oder nach Zusatz von Alkalien gefällt. Essigsäure verhindert die Fällung. Der Niederschlag entspricht erst nach starkem Glühen der Formel  $CaMoO_4^2$ ). Außer dem normalen Salz (Ca: Mo = 1:1) existieren ferner die molybdänreicheren Calciumverbindungen, das primäre Calciumtetramolybdat  $CaH_2$  ( $Mo_4O_{13}$ )  $(Ca: Mo = 1:4)^3$ ).

Bei der Wiederholung des alten Bischof'schen Versuches wurde folgend vorgegangen:

1. In die siedend heiße, doppelt normale Lösung von Ca  $Cl_2$  wurde ebensoviel siedend heiße Ammoniummolybdatlösung eingetragen als noch ein Niederschlag entstand. Auf der Nutsche abgesaugt und gewaschen, löst sich derselbe in heißem Wasser sehr wenig. Unter dem Mikroskop ist das frisch gefällte Kalkmolybdat amorph, beim Erhitzen auf dem Platinblech wird es vorübergehend blau, dann gelb und unter Wasserverlust krystallinisch. Unter dem Mikroskop besteht das Salz aus kleinsten, stark doppelt brechenden Körnern — Powellit krystallisiert in Nadeln — von größerer Lichtbrechung als Jodmethylen (1,74). Das amorphe Kalkmolybdat ist bei höherer Temperatur unter Druck leichter löslich als bei niederer Temperatur und geringem Druck.

Von 0.4520 g  $CaMoO_4$  lösten sich in  $50~\rm cm^3~\it H_2O$  nach 4 monatlicher Behandlung in der Schüttelmaschine unter Druck bei  $470^\circ~0.0342$  g, d. s. 7.55%. Bei  $30^\circ$  ist die Löslichkeit in derselben Zeit nur 1.27%.

Setzt man nun CaCl<sub>2</sub> hinzu, so verringert sich die Löslichkeit nach dem W. Nernst'schen Löslichkeitsgesetze noch mehr. Gesteigert würde die

<sup>4)</sup> Bei der Extraktion von feinst gesiebtem Bleiglanzpulver erhält man in der Extraktionsflüssigkeit in sehr geringer Menge kleinste Kryställchen von Anglesit, die sich unter der Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes:  $PbS + H_2O = PbSO_4 + H_2S$  gebildet hatten. Leitet man zugleich  $CO_2$  durch den Apparat, so erfolgt die Umwandlung rascher und statt Anglesit erhält man Cerussit.

<sup>2)</sup> Smith und Bradbury, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 2932.

<sup>3)</sup> O. Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie III, 4893, 625.

336 E. Dittler.

Löslichkeit des Kalkmolybdates nur werden, wenn sich komplexe Moleküle bildeten; da aber zwischen dem Kalkmolybdat und dem Calciumchlorid ein Doppelsalz nicht existiert, so ist die Annahme G. Bischof's, der Vergrößerung der Löslichkeit des Kalkmolybdates durch Ca-Ionen, eine irrige.

Etwa 0,5 g von dem gereinigten Niederschlage, in 11 CO<sub>2</sub>-freien Wassers aufgeschlämmt, gibt eine milchigweiße Suspension, die sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht absetzt und anfangs trüb durch das Filter geht.

Mit einer Lösung von Bleibikarbonat in kohlensaurem Wasser in der Kälte versetzt, wird die Trübung mit einem Stich in das gelbliche stärker, beim Einleiten von Kohlensäure wird der Niederschlag langsamer gebildet; nach längerem Stehen abfiltriert, erweist sich der Niederschlag unter dem Mikroskop aus feinsten, gerade auslöschenden Nadeln von starker Lichtund Doppelbrechung zusammengesetzt. Mikrochemisch läßt sich Blei und Molybdän nachweisen. Es hat sich, wie aus der mikroskopischen und mikrochemischen Untersuchung hervorgeht, in geringer Menge ein molybdänsaures Bleisalz gebildet, aber es ist ganz unmöglich zu sagen, ob Wulfenit entstanden ist; die Kleinheit der Krystalle ließ eine Identifizierung auch mit dem Immersionsobjektiv nicht zu. 4 g des wasserhaltigen Kalkmolybdates (aus  $Na_2MoO_4$  und  $CaCl_2$  hergestellt) wurde noch mit einer Lösung von Bleibikarbonat in 250 cm³  $H_2O$  im Druckrohr bei 100° durch 50 Stunden behandelt; nach dem Auswaschen resultiert ein rein weiß gefärbter Rückstand, der aber kein Blei enthielt.

## 3. Umwandlung von $PbCO_3 \rightarrow PbMoO_4$ .

2. Das normale Bleikarbonat wird erhalten durch Umsetzung von Bleiacetat mit überschüssiger Soda in der Kälte. Wenn der Niederschlag genügend langsam gebildet wird, so scheidet er sich krystallinisch ab. Aus siedend heißer Lösung fällt das basische Karbonat  $2PbCO_3$ ,  $Pb(OH)_2$  aus. Bleikarbonat ist in Wasser sehr wenig löslich, bei 70° beginnt die Lösung alkalisch zu reagieren infolge beginnender Hydrolyse; durch geringe Mengen Kohlensäure wird die Löslichkeit bedeutend gesteigert.

Wulfenit ist, wie wir in Mitteilung I (S. 165) vorläufig gezeigt hatten, in  $CO_2$ -haltigem Wasser in der Kälte kaum löslich.

 $^4$ g des auf der Absaugvorrichtung ausgewaschenen normalen Karbonates wurde unter wöchentlicher Erneuerung mit konzentrierter Alkalimolybdatlösung bei  $^450^{\rm o}$  im Schießofen durch einen Monat behandelt.

Die Lösung war geruchlos, die überstehende Flüssigkeit farblos und der graugefärbte Niederschlag reagierte nach gründlichem Auswaschen deutlich auf Molybdän.

Ein Teil des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Pulvers zeigte unter dem Mikroskop die charakteristischen Eigenschaften des Cerussits. Ein qualitativer Versuch zeigte, daß etwa 4%  $MoO_3$  aufgenommen wurden.

Es zeigte sich ferner, daß bei längerer Versuchsdauer das Bleikarbonat schon am Wasserbad kleine Mengen Molybdän aufnimmt, wenn das Reagens einigemale erneuert wird.

Die erhaltenen Niederschläge wurden mikroskopisch und chemisch geprüft. Die Analyse hat es meist mit Gemischen zu tun, da die Umwandlung, zu einem bestimmten Zeitpunkt abgebrochen, keine vollständige ist. Die mikroskopische Untersuchung kann aber die Resultate der Analyse weitgehend vervollständigen.

Eine oberstächliche Trennung des Gemisches erfolgte durch Schlämmen des Rückstandes, wobei der krystallinische Niederschlag vom amorphen wenigstens teilweise getrennt werden konnte.

Die Lichtbrechung des einen im Schießofen erhaltenen Salzes ist so stark (über 2), daß das Krystallrelief schon bei völlig gehobenem Kondensor deutlich hervortritt. Die Doppelbrechung ist ungefähr 0,09—0,4.

Das Salz krystallisiert in feinsten, gerade auslöschenden Nadeln, während der Cerussit in pseudohexagonalen Verwachsungen auskrystallisiert ist. Es wurde versucht, das Gemenge, das auch nach dem Auswaschen deutliche Molybdänreaktion gab, durch Kalilauge, in dem beide Mineralien, der Cerussit und der Wulfenit, löslich sind, umzukrystallisieren und fraktioniert zu trennen. Cerussit wird von starker KOH unter Bildung von PbO zersetzt. In  $\binom{1}{10}$ n. Lösung erhält man in der ersten Fraktion Cerussit, in der zweiten den größten Teil der oben beschriebenen Nadeln, wenn das Eindampfen bei einer Temperatur von nicht mehr als  $18^{\circ}$  C in  $CO_2$ -haltiger Luft vorgenommen wird. Eine vollständige Trennung ist jedoch nicht durchführbar.

Von starker Kalilauge wird auch Wulfenit zersetzt unter Bildung hexagonaler, nach der Endfläche entwickelter Krystalle, die nach dreiwöchentlichem Stehen ausfallen. Die Bildung hexagonaler Krystalle ist deswegen merkwürdig, weil N. S. Manross 1) aus einer Schmelze von Natriummolybdat und Bleichlorid hexagonale Formen von  $PbMoO_4$  erhielt. Es hat sich aber aus der wässerigen Lösung ein komplexes Kalium-Bleimolybdänsalz gebildet, da sich in der Lösung der Krystalle mikrochemisch Kalium nachweisen ließ.

Die Analysenmethode war folgende:

Die salzsaure Lösung wird mit NaOH und hierauf mit  $Na_2S$  versetzt und einige Zeit in einer verschlossenen Flasche digeriert und filtriert. Das Molybdän geht als Sulfosalz in Lösung, während das Blei als Sulfid ungelöst zurückbleibt. Die das Molybdän enthaltende Lösung wird nach dem Ansäuern mit  $H_2SO_4$  in einer Druckflasche erhitzt, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die überstehende Lösung farblos erscheint. Nach

<sup>4)</sup> N. S. Manross, Ann. d. Chem. u. Pharm. 4852, 81, 243.

Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystallogr. LIV.

338 E. Dittler.

dem Erkalten und Filtrieren wird das Molybdänsulfid in  $MoO_3$  übergeführt und gewogen  $^1$ ).

Beim Erhitzen im Rohr wurde keine Wasseraufnahme festgestellt, weshalb die  $CO_2$  durch Glühverlust bestimmt werden konnte.

Die Analyse der Proben I., II. und III., über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, ergab folgende Resultate:

	I.	II.	. Ш.
PbO	81,36%	82,52%	79,24 %
$MoO_3$	3,94	1,68	6,03
$CO_2$	14,84	15,78	44,73
Summe	100,11	99,98	100,00

I. 3 g amorphes Bleikarbonat mit konzentrierter Ammoniummolybdatlösung durch 60 Tage bei dreimaligem Lösungswechsel im Schießrohr bei 450° behandelt; bei Luftabschluß oxydiert sich die Molybdänlösung nicht zu blauem Molybdänoxyd, das man sonst stets erhält. Unter dem Mikroskop findet man Cerussit neben Nadeln von sehr starker Lichtbrechung (über Jodmethylen). 44,84 %  $CO_2$  erfordern 75,24 % PbO zur Bildung von  $PbCO_3$ . Von den verbleibenden 6,42 % PbO geben 6,06 % PbO mit 3,94 %  $MoO_3$   $PbMoO_4$ , wobei sich noch ein kleiner Bleiüberschuß ergibt.

II. Probe II. wurde im Rohr wie oben beschrieben behandelt, doch mit dem Unterschiede, daß das verwendete amorphe Bleikarbonat nicht frisch in Gebrauch genommen wurde, sondern durch eine Woche über  $H_2SO_4$  gelagert war, wodurch es weniger reaktionsfähig wurde. 15,78%  $CO_2$  verlangen 79,77% PbO zur Bildung von  $PbCO_3$ ; es verbleiben noch 2,75% PbO, die 4,77%  $MoO_3$  für  $PbMoO_4$  verbrauchen würden (1,68% in der Analyse). In Probe I. sind 7,43% des Gesamtgemenges in das Molybdat umgewandelt, in Probe II. nur 4,5%.

III. Probe III. enthält etwas mehr  $MoO_3$  als Probe I. und II. Das Präparat wurde durch vier Monate im Schüttelapparat in  $CO_2$ -Atmosphäre mit konzentrierter Ammoniummolybdatlösung bei  $450^{\circ}$  C behandelt; die Lösung wurde alle 44 Tage gewechselt. 44,84%  $CO_2$  verbrauchen 75,24% PbO; die restlichen 4% PbO geben mit nur 2,58%  $MoO_3$   $PbMoO_4$ . Es verbleiben also noch 3,45%  $MoO_3$ .

Da unter dem Mikroskop außer Cerussit noch nadelförmige Krystalle eines zweiten Salzes zu erkennen sind (gerade Auslöschung, optisch negativer Charakter der Doppelbrechung), außerdem der Cerussit mit einer gelblich gefärbten, undurchsichtigen Rinde überzogen erscheint, so ist neben der Annahme einer dem Mineral Wulfenit identen Verbindung die Vermutung erlaubt, daß sich ein Teil des überschüssigen  $MoO_3$  gelartig auf dem Cerussit niedergeschlagen hat. Der Cerussitrückstand reagiert nämlich deutlich auf Molybdän.

<sup>4)</sup> W. D. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie 4943, 243.

Bei einem Versuch der Umwandlung eines natürlichen Cerussit in Wulfenit ergab sich folgendes Resultat:

3 g mehlfein zerriebener Cerussit von Bleiberg mit konzentrierter Ammoniummolybdatlösung durch 4 Monate bei 400° in der Schüttelmaschine behandelt, wobei in Intervallen von je 30 Tagen Lösungswechsel vorgenommen wurde, ergab eine intensiv gefärbte Lösung, die keine Bleireaktion zeigte; das in der Lösung suspendierte Bleikarbonat reduzierte aber das Molybdänsalz zu olivengrünem Molybdänoxyd.

Der alkalisch reagierende Rückstand wurde gründlich ausgewaschen und unter dem Mikroskop geprüft. Er war undurchsichtig und trüb geworden und von einer weißlich grauen Rinde (ähnlich wie das frisch bereitete Bleikarbonat) überzogen. Einzelne Splitter zeigten noch die ursprünglichen hohen Interferenzfarben des Cerussites. Das Pulver löste sich in konzentrierter Schwefelsäure und gab nach dem Befeuchten mit Alkohol sehr starke Molybdänreaktion (blaues Molybdänoxyd).

Es ist dies eine Art Perimorphose, bei welcher sich die Molybdänverbindung als eine Kruste über die Cerussitkryställchen abgesetzt hat. Die Umrisse und die Form der Cerussitkrystalle sind in dem Überzug nur mehr undeutlich zu erkennen. Einige Kryställchen zeigen zwar noch die hohe Doppelbrechung der ursprünglichen Krystalle, aber nur verschwommen und trübe, die meisten sind von einer weißlichgrauen Rinde umhüllt.

Daß es sich um wasserlösliches Molybdänoxyd handelt, geht daraus hervor, daß es durch  $NH_4\,Cl$  teilweise gefällt wird und daß es durch  $NH_3$  in hydratisches  $Mo\,O_2$  und Molybdat zerfällt, welche Lösung auch blau gefärbt ist.

Suspendiert man Cerussitpulver in Natriummolybdatlösung, so entsteht grünes Oxyd (Gemenge von  $MoO_2$  und  $MoO_3$ ).

2. 1,33 g über Schwefelsäure getrocknetes amorphes  $PbCO_3$  mit 0,72 g Molybdänsäure in 4 % Natronlauge gelöst und in  $CO_2$ -Atmosphäre auskrystallisieren gelassen, gibt mikroskopisch kleine Rhomboëder, die sich als Cerussit erweisen, aber keinen Wulfenit. Dieselbe Substanz,  $PbCO_3$  und  $MoO_3$ , mit 30 cm³ NaOH (Ifach normal) im Druckrohr durch 10 Tage bei 150° geschüttelt, ergibt Cerussit, das Filtrat enthält neben Blei die ganze Molybdänsäure; der Rückstand (Cerussit) gibt auf Platinblech zwar Mo-Reaktion, aber Wulfenit ist nicht auskrystallisiert; die Molybdänsäure hatle sich nur oberflächlich auf dem Cerussit niedergeschlagen.

## Umwandlung von $PbS \rightarrow PbMoO_4$ .

3. Man kann sich vorstellen, daß in dem chemischen System  $PbS + Na_2MoO_4 \stackrel{>}{\rightarrow} PbMoO_4 + Na_2S$ 

aus dem Bleiglanz durch Einwirkung von alkalischen Molybdänsäurelösungen Wulfenit entstehen kann. Nach dem Massenwirkungsgesetze müßte sich,

E. Dittler.

da Wulfenit als unlöslich aus der Reaktion ausscheidet, Wulfenit bilden können. Die Löslichkeit des Bleiglanzes ist aber so gering — sie beträgt nach O. Weigel¹)  $4.21 \cdot 40^{-6}$  Mol. im Liter —, daß auch nach monatelanger Behandlung in der Schüttelmaschine und bei  $450^{\circ}$  im Druckrohr eine Umwandlung in Wulfenit nicht bemerkbar wird. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Umwandlung Cerussit → Anglesit. Das Löslichkeitsverhältnis  $PbCO_3: PbSO_4$  in reinem Wasser beträgt etwa 4:600. Es gelingt daher nicht Cerussit durch Behandlung mit Alkalisulfat in den sehr viel leichter löslichen Anglesit umzuwandeln.

Aber selbst wenn sich nach obiger Reaktion in geringer Menge Wulfenit bildete, wäre dieses Mineral nicht stabil, weil es durch das gleichzeitig entstehende Alkalisulfid rasch wieder zersetzt wird (1. Mitteilung Seite 165); es bildet sich Molybdäntrisulfid, das durch Abgabe von Schwefel in den stabileren Molybdänglanz übergeht<sup>2</sup>). An der Luft oxydiert sich übrigens das gebildete Alkalisulfid zu Thiosulfat, sodaß unter Sulfatbildung das Bleimolybdat reduziert wird.

Alle Versuche, durch Einwirkung von Molybdänsalzlösungen auf amorphes und krystallisiertes Bleisulfid im Schießofen unter Druck (3 bis 4 Atmosphären) Wulfenit zu erhalten, blieben daher ergebnislos. Man erhält immer wieder das Ausgangsprodukt, mehr oder weniger verunreinigt durch rötlichgelb gefärbtes Molybdäntrisulfid; zugleich macht sich beim Öffnen des Rohres starker Geruch nach  $H_2S$  bemerkbar.

Wenn man im Extraktionsapparat arbeitet und an Stelle von Bleiglanz frisch aus Bleichlorid gefälltes amorphes Bleisulfid benutzt, so erhält man nach etwa einmonatlicher Einwirkung der Alkalimolybdatlösung ein Gemenge von  $PbSO_4$  und einem Mo-haltigen PbS, daneben etwas PbO. Die kleinen, sehr stark licht- und doppeltbrechenden, gerade auslöschenden Kryställchen von positiver Doppelbrechung erwiesen sich als Anglesit; der sich aus dem Bleisulfid durch Oxydation gebildet hatte.

Leitet man gleichzeitig Kohlensäure durch den Apparat, so erhält man statt Anglesit Cerussit und abermals Mo-haltiges Bleisulfid; zum Teil ist das Bleisulfid auch in Bleiglanz umgewandelt.

Das vom Alkalimolybdat durch Auswaschen befreite Bleisulfid gibt nach Zusatz von  $\mathbb{Z}n$  urd etwas  $\mathbb{S}n\mathbb{C}l_2$  und  $\mathbb{H}\mathbb{C}l$  rasch Blaufärbung. Das Bleisulfidgel hatte Molybdän adsorbiert, ohne daß sich Wulfenit bildete. In

<sup>4)</sup> O. Weigel, Z. f. phys. Chem. **55**, 293 (4907). Die Werte von O. Weigel sind übrigens nicht sichergestellt, weil infolge Hydrolyse Spaltung in die Jonen Pb'' und OH', HS' eintritt.

<sup>2)</sup> Molybdänglanz, mit Bleibikarbonatlösung durch 4 Monate am Wasserbad unter Luftabschluß digeriert, führt nicht zur Wulfenitbildung. Neben  $MoS_2$  fand ich im Rückstand auch wenig Cerussit. In der Hitze wird  $MoS_2$  angegriffen, aber es bildet sich kein Wulfenit, sondern amorphes PbS.

dem amorphen Bleisulfid läßt sich die Aufnahme des Molybdäns auch durch Lösen des Niederschlages in  $HNO_3$  und darauffolgende Reduktion mit schwefelsaurem Natron nachweisen. Die Flüssigkeit wird grün bis grünlichblau. Die filtrierte Lösung dagegen enthält kein Blei und auch nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad blieb die Reaktion auf Blei erfolglos.

#### Schluß.

E. T. Allen und J. L. Crenshaw haben aus der Bildung gewisser Erzmineralien aus sauren und basischen Lösungen auf die chemischen Unterschiede der Tiefen- und Oberflächenwässer geschlossen<sup>1</sup>). Das aus der Tiefe aufsteigende Wasser heißer Quellen sowie das chemische Verhalten der gewöhnlichen Mineralien gegen heißes Wasser soll zu dem Schluß führen, daß dieses alkalischer Natur sein müsse; Chloride, Bikarbonate und Sulfide besonders der Alkalimetalle wären die charakteristischen Bestandteile desselben. Anderseits enthalten Oberflächenwässer aus der Nähe von Sulfiden vornehmlich Sulfate als Oxydationsprodukte und sind deshalb im allgemeinen sauer wegen des häufigen Vorkommens von Pyrit und Markasit.

Verallgemeinern läßt sich diese Theorie nicht, da aus der Oberfläche ebensogut alkalische Wässer (durch Hydrolyse von Alkalikarbonaten entstanden) nach abwärts dringen können, anderseits in der Tiefe alle jene Salze fehlen, die sich bilden müssen, wenn die Säuren und Alkalien sich neutralisieren. Unter dem jeweiligen Grundwasserspiegel fehlen aber die Mineralien der Oxydationszone der Erzlagerstätten.

Aus alkalischen Lösungen krystallisieren im allgemeinen stabile Formen, wie z. B. Pyrit, Zinnober und Sphalerit. Da Wulfenit in alkalischen Lösungen (mit Ausnahme von  $Na_2S$  und  $Na_2CO_3$ ) stabil ist, anderseits von Säuren (nur  $CO_2$  greift den Wulfenit schwer an) rasch unter Bildung des blauen wasserlöslichen  $Mo_3O_8.x$  aq. zerlegt wird, so dürfte auch die Annahme gerechtfertigt sein, daß der Wulfenit ein Produkt aus der Tiefe aufsteigender alkalischer Lösungen ist.

Die Hypothese, daß alkalihaltige Molybdänlösungen den Bleiglanz angriffen und aus den Bleimolybdatlösungen durch  $CO_2$ -haltige Tageswässer Wulfenit gefällt wurde  $^2$ ), kann rückhaltlos angenommen werden, nur wäre auf Grund dieser Untersuchung hinzuzufügen, daß der Bleiglanz vorerst zersetzt werden muß und daß der Wulfenit über das in  $CO_2$ -haltigem Wasser wenig stabile Bleikarbonat entstand.

Die stark zerfressene Beschaffenheit, die Auslaugungen und Hohlräume vieler mit Wulfenit bedeckten Bleiglanzstufen lassen die Einwirkung der  $CO_2$  noch deutlich erkennen.

<sup>1)</sup> E. T. Allen und J. L. Crenshaw, Z. f. anorg. Chem. 1912, 79, 171.

<sup>2)</sup> G. Cesàro, Bull. d. l'Acad. Roy. de Belg. 1905, 327. Ref. diese Zeitschr. 43, 503.

Nach B. Granigg ist der erzführende Kalk von Mies, dem reichhaltigsten Wulfenitfundorte, der gegenwärtig existiert, ähnlich wie im Kante von zahllosen schlauchförmigen Gängen durchzogen, die mit Wulfenit erfüllt  $\sin d^4$ ). Auf diesen Gängen drangen, meiner Ansicht nach, die  $CO_2$ -haltigen Tageswässer ein. Die Diskussion der Herkunft der Molybdänlösungen führt in Mies zu dem Resultate, daß dieselben von der Tiefe aus aufgedrungen seien zu einer Zeit, wo die Lagerstätte bereits gebildet und das ursprünglich vorhandene Schieferdach schon wieder erodiert war.

Ich erkläre mir den Vorgang folgendermaßen: Die Molybdänlösungen, die man sich aus der Tiefe aufsteigend vorstellen darf, griffen den Bleiglanz selbst nicht an. Nur dort, wo die Kohlensäure katogen einwirkend den Bleiglanz zersetzt hat, konnte sich Wulfenit bilden, weshalb die Molybdänbleierzlagerstätten in die Zone eines geologisch älteren eisernen Hutes fallen. Die Molybdänsäure kann auf Gängen aufgedrungen sein. (Auch das Vorkommen des Molybdänglanz steht bekanntlich in Beziehung zu Gängen der Turmalin-Kupferformation.) Und so erklärt es sich, daß der Bleiglanz nur in den oberen Teufen in das Molybdänerz umgewandelt wurde.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. C. Doelter, dem ich namentlich auf der Exkursion nach Bleiberg manche Anregung verdankte, sowie meinem Freunde Herrn Privatdozenten Dr. A. Himmelbauer für die Überlassung von Wulfenitmaterial, den herzlichsten Dank auszusprechen.

Wien, mineralog. Institut der K. K. Universität.

<sup>4)</sup> B. Granigg, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1914, 22, 190.

# XXII. Krystallographische Untersuchungen der Bernsteinsäure, ihrer Homologen und Derivate<sup>1</sup>).

Von

#### Anton Stefl aus München.

(Mit 49 Textfiguren.)

Die Homologen der Bernsteinsäure haben schon mehrfach das Interesse der Krystallographen, besonders wegen ihrer eigentümlichen Isomeriefälle, auf sich gelenkt. Die untersuchten geometrisch isomeren Säuren lagen jedoch fast ausschließlich in unvollkommener Form vor. Darum bedurften die vorhandenen Angaben einer Berichtigung und Erweiterung, deren Ziel die vorliegende Arbeit hatte. In den Bereich der Untersuchungen zog ich auch die Glutarsäure und die Mesaconsäure, sowie die entsprechenden Anhydride, Imide, einige Halogenimide und Anile.

#### Säuren.

Bernsteinsäure =  $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Stabile Modifikation.

Schmelzpunkt:  $182^{\circ}$  <sup>2</sup>). Spez. Gewicht: 1,577 <sup>3</sup>). V=74,84. Monoklin prismatisch. a:b:c=0,5747:4:0,8584.  $\beta=133^{\circ}$  37'.  $\chi=3,4134$ ;  $\psi=5,9395$ ;  $\omega=5,0968$ .

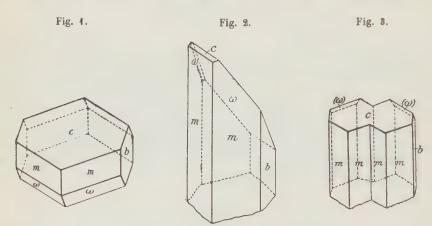
<sup>1)</sup> Die vorliegende Arbeit bildet den krystallographischen Teil der Dissertation des Verf.s. Anmerkungen von Seitenzahlen ohne weitere Angabe beziehen sich auf den chemischen Teil dieser Dissertation (Technische Hochschule München 1914).

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte wurden an den untersuchten Krystallen bestimmt.

<sup>3)</sup> Spez. Gewicht nach: Tanatar u. Tschelebijew 1,554; Journ. soc. phys.chim. russe 1890, 22, 549. Bödeker 1,552; Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung, Leipzig 1860. Schröder 1,567. Ber. d. chem. Ges. 1877, 10, 851.

Die von Rammelsberg 1) irrtümlich als rhombisch beschriebenen Krystalle sind nach Wyrouboff 2) monokline Tafeln mit  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ , untergeordnet  $o\{111\}$ ,  $q\{011\}$ , selten auch  $x\{121\}$ . Die Krystalle habe ich unter Beibehaltung der Basis so gestellt, daß die von Wyrouboff als  $o\{111\}$  angenommene Form zum Prisma  $m\{110\}$ ,  $m\{110\}$  zu  $\omega\{111\}$  wird. Trotz der großen Neigung der a- zur e-Axe entspricht diese Aufstellung sicher besser der den Krystallen innewohnenden Struktur. Die von Wyrouboff mit dem Zeichen  $x\{121\}$  belegte Form entspricht der Form  $n\{120\}$  meiner Krystalle aus Äthylacetat. Die von mir mit  $o\{111\}$  und  $r\{102\}$  bezeichneten Formen haben Rammelsberg und Wyrouboff an ihren Krystallen nicht beobachtet.

Aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oder beim langsamen Abkühlen zwischen 30° und 45° erhaltene Krystalle zeigen:  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$  und  $\omega\{\overline{1}11\}$ , selten  $q\{011\}$ . Nur an einigen Krystallen gab  $\omega$  deutliche Reflexe und war meist stark gestreift. Die Krystalle sind teils gleichmäßig nach allen Richtungen ausgebildet, teils tafelig nach  $c\{001\}$  (Fig. 1),



teils nach der c-Axe verlängert. Im letzten Falle ist immer eine Fläche von  $\omega\{111\}$  groß ausgebildet (Fig. 2). Selten treten große einspringende Winkel in der vertikalen Prismenzone auf, indem (110) auch auf der rechten und (110) auch auf der linken Hälfte der Krystalle auftritt (Fig. 3). Ein Grund, diese Erscheinung auf Zwillingsbildung zurückzuführen liegt nicht vor, da Ätzfiguren auf c eine Polarität der b-Axe nicht andeuten. An einem Krystall aus Wasser fand ich auch  $n\{120\}$ . Beobachtete Formen an Krystallen aus Äthylacetat:  $c\{001\}$ ,  $m\{140\}$ ,  $n\{120\}$  und  $b\{010\}$ . Die Krystalle sind stets dünntafelig nach  $c\{001\}$  und in der Richtung der a-Axe

<sup>1)</sup> Handb. d. kryst. Chem., Berlin 1855, 340.

<sup>2)</sup> Bull. soc. min. fr. (1893), 16, 35. Ausz. diese Zeitschr. 1896, 25, 309.

etwas verlängert. Aus trockenem Aceton scheiden sich fast nur Zwillinge nach  $c\{001\}$  ab. Sie zeigen  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\omega\{\overline{1}11\}$ , stets matt  $r\{102\}$ und selten  $n\{120\}$  oder auch die Kombination  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$  mit mattem und gerundetem c {001}. Zwillingsebene ist die Basis. Neben den einfachen Zwillingen sind häufig Durchkreuzungszwillinge: m {410}, b {010}, r {102}, selten  $n\{120\}$  und  $c\{004\}$  (matt). Einfache Krystalle sind selten: prismatisch nach c mit  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\omega\{111\}$ ,  $o\{111\}$  und kleinem  $c\{001\}$ . Aus wässerigem 60 proz. Aceton, 60 proz. Alkohol usw. erhaltene Krystalle sind dünntafelig nach c (004) ohne meßbare Randflächen.

	Berechnet:		Gemessen:	
		Rammels- berg	Wyrouboff	Stefl
a:c = (100):(001)	46°23′	_	-	
$m:m'=(110):(1\overline{1}0)$	-	45° 0'	45° 0'	*45011'
m:c = (110):(001)	50 261	50 45	50 42	50 29
m:o = (110):(111)	18 381		-	18 42
m:q = (110):(011)	44 57		42 18	41 56
q:o = (011):(111)	30 39	<u> </u>		30 46
b:q = (010):(011)	58 9	59 0	58 10	58 11
o:o'=(111):(111)	30 29			30 32
$m': \omega = (\overline{1}10): (\overline{1}11)$	********	Matteriore	38 8	*38 10
$\omega:\omega'=(\overline{1}11):(\overline{1}\overline{1}1)$		59 20	59 20	*59 45
$\omega:q=(\overline{1}11):(011)$	75 59	*****	75 45	75 40
n:b = (120):(010)	50 14		50 27	50 13
n:c = (120):(001)	57 59		_	<b>57</b> 56
n:q = (120):(011)	38 0			38 0
$\varrho: c = (101): (001)$	28 18	_	Ballerin	**************************************
r: m = (102): (110)	34 28			34 0 ca.
r: n = (102): (120)	46 39		_	46 30 ca.
r:c = (102):(001)	19 38			19 30 ca.
n:o = (120):(111)	29 10		_	29 30 ca.

Die mit \* bezeichneten Winkel sind Fundamentalwinkel.

Spaltbarkeit vollkommen nach  $b\{010\}$ ; Faserbruch nach  $m\{110\}$ , undeutliche Spaltbarkeit nach  $\omega$  (711). Zwillinge nach c (001) als Zwillingsebene. Der eine Krystall ist um die Normale auf c um 180° gedreht.

Optische Axenebene  $b\{010\}$ . 4. Mittellinie praktisch senkrecht  $a\{100\}$ . Doppelbrechung negativ. Durch  $c\{004\}$  eine optische Axe unter ca. 5,5° gegen das Lot auf diese Fläche nach vorn geneigt sichtbar. Diese Größe läßt sich an Zwillingskrystallen genau bestimmen. An diesen sind durch c (001) zwei Axenbilder sichtbar, von denen das eine dem oberen, das andere dem unteren Krystall angehört: für Ha-blau 5° 53', Ha-gelb 5° 17'.

Da an Spaltblättchen nach  $\{010\}$  die c-Axe praktisch die Richtung der langsameren Schwingung angibt, die dazu senkrechte Richtung in  $\{010\}$  der schnelleren entspricht, so ergeben sich für die Axenwinkel die Werte: für Hg-blau  $2V = 81^\circ$ ; für Hg-gelb  $2V = 82^\circ 12'$ .

cis-symmetrische Dimethylbernsteinsäure = 
$$\frac{\mathit{CH_3-CH-COOH}}{\mathit{CH_3-CH-COOH}}$$

Die von H. Vater 1) (Dresden) untersuchte, von Otto und Rössing 2) dargestellte Butandicarbonsäure vom Schmelzpunkt 121° ist mit dieser Verbindung nicht identisch.

Die von mir nach Bone and Sparankling<sup>3</sup>) dargestellte Säure gab folgende Resultate:

Schmelzpunkt:  $129^{\circ}$ . Spez. Gewicht:  $4,349(7)^{4}$ ). V = 110,69.

Monoklin prismatisch. a:b:c=0.6967:4:0.8549.  $\beta=93^{\circ}9\frac{1}{2}$ .  $\chi=3.9779$ ;  $\psi=5.7095$ ;  $\omega=4.8814$ .

Beobachtete Formen:  $e\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\varrho\{\overline{1}01\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ . Aus Äthylacetat bei gewöhnlicher Temperatur oder aus Wasser zwischen 35° und 15° abgeschiedene Krystalle sind prismatisch nach der b-Axe und



zeigen  $r\{101\}$ ,  $\varrho\{\overline{101}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$  und  $b\{010\}$  (Fig. 4). Bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich aus Wasser zwei Krystalltypen: Entweder die einfache Kombination von gestreiftem  $r\{101\}$  und  $\varrho\{\overline{101}\}$  mit glattem  $q\{011\}$  oder von groß entwickeltem  $r\{101\}$ , kleinem  $\varrho\{\overline{101}\}$ 

und  $b\{010\}$  und kleinen dreieckigen Flächen von  $q\{011\}$ . Krystalle aus Ligroin oder Chloroform sind dünne nach b verlängerte Nadeln ohne brauchbare Endflächen.

	Berechnet:	Geme	ssen:
		Stefl	Vater
c:r = (001):(101)		*48°56′	
$r: \varrho' = (101): (10\overline{1})$	assimption	*78 20	79° 19′
q:q'=(011):(011)		*80 58	84 56 ca.
q:r = (011):(101)	60° 4′	60 8	
$q: \varrho = (011): (\overline{1}01)$	$62\ 34\frac{1}{2}$	62 39	***************************************
a:c = (100):(001)	$86 \ 50\frac{1}{2}$	- Contraction -	

Spaltbarkeit sehr gut nach b {010}, gut nach a {100} (tritt als Krystallform nicht auf) und deutlich nach c {001}. Optische Axenebene b {010}.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ces. 1887, 20, 2742.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1887, 20, 2743.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1899, 75, 852.

<sup>4)</sup> Tanatar u. Tschelebijew 1,329. Journ. phys.-chim. russe 1890, 22, 549.

Fig. 5.

Die 1. Mittellinie steht praktisch senkrecht auf c (001). Durch c beide optische Axen sichtbar. Doppelbrechung positiv. Scheinbarer Axenwinkel gemessen in

- c {001} für Hg-blau 40°24', für Hg-gelb 41°28'; 1. Luft durch
- 2. Bromnaphtalin durch  $c\{004\}$  > >  $18^{\circ}58'$ , > >  $19^{\circ}20'$ ;

Aus den Werten unter 2. und 3. lassen sich die Größen der wahren Axenwinkel aus der Formel:

$$\operatorname{ctg} V = \frac{\cos E'}{\sin E \cdot \sin \varepsilon} \sqrt{1 - \frac{\sin^2 E \cdot \cos^2 \varepsilon}{\sin^2 E'}}$$

berechnen, wobei 2V der wahre Axenwinkel, 2E und E' die scheinbaren Axenwinkel, endlich  $\varepsilon$  der Winkel zwischen  $c\{001\}$  und  $r\{101\}$  ist. 2V für Hg-blau: 15° 52'; für Hg-gelb: 16° 12'.

4) Bestimmung des wahren Axenwinkels monokliner Krystalle. Die im Folgenden abgeleitete Formel ist für monokline Krystalle mit einem zu einer Mittellinie senkrechten und einem beliebigen zur optischen Axenebene normalen Flächenpaar anwendbar. Ist an den Krystallen nur das letzte Flächenpaar vertreten, so hat man nur ein zu einer Mittellinie senkrechtes Flächenpaar anzuschleifen (Fig. 5).

Gegeben:  $\varepsilon$ , 2 E und E'.

I. 
$$\beta \cdot \sin V = \sin E$$
;

II. 
$$\beta \cdot \sin(\varepsilon + V) = \sin \gamma = \sin(E' + \delta);$$

III. 
$$\beta \cdot \sin(\varepsilon - V) = \sin \delta$$
.

Durch Division von II. und III. in I.:

$$\begin{split} \text{IV.} \quad & \frac{\sin V}{\sin \left( \varepsilon + V \right)} = \frac{\sin E}{\sin \left( E' + \delta \right)}; \\ \text{V.} \quad & \frac{\sin V}{\sin \left( \varepsilon - V \right)} = \frac{\sin E}{\sin \delta}. \end{split}$$

IV. 
$$\sin (E' + \delta) = \frac{\sin E \cdot \sin (\varepsilon + V)}{\sin V}$$
;

V. 
$$\sin \theta = \frac{\sin E \cdot \sin (\varepsilon - V)}{\sin V}.$$

Es gelten folgende Substitutionen:

$$\frac{E'}{2} + \delta = \delta'; \quad \frac{E'}{2} = E''; \quad \frac{\sin E}{\sin V} = \lambda.$$

( VI. 
$$\sin (\delta' + E'') = \lambda \cdot \sin (\varepsilon + V)$$
;

VII. 
$$\sin(\delta' - E'') = \lambda \cdot \sin(\varepsilon - V);$$

VII. 
$$\sin(\theta + E') = \lambda \cdot \sin(\varepsilon + V)$$
,  
VII.  $\sin(\theta' - E'') = \lambda \cdot \sin(\varepsilon - V)$ ;  
Add.  $2 \cdot \sin \frac{\theta' + E'' + \theta' - E''}{2} \cdot \cos \frac{\theta' + E'' - \theta' + E''}{2} = \frac{2 \cdot \lambda \sin \frac{\varepsilon + V + \varepsilon - V}{2} \cdot \cos \frac{\varepsilon + V - \varepsilon + V}{2}}{2}$ 

Oder:

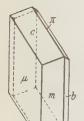
$$\sin \vartheta' \cdot \cos E'' = \lambda \cdot \sin \varepsilon \cdot \cos V = \frac{\sin E}{\sin V} \cdot \sin \varepsilon \cdot \cos V. \tag{4}$$

Subtr. 
$$\cos \delta' \cdot \sin E'' = \lambda \cdot \cos \varepsilon \cdot \sin V = \frac{\sin E}{\sin V} \cdot \cos \varepsilon \cdot \sin V = \sin E \cdot \cos \varepsilon$$
. (2)

Trans-symmetrische Dimethylbernsteinsäure  $= \frac{CH_3 \cdot CH \cdot COOH}{CH_3 \cdot CH \cdot COOH}$ 

Diese Säure hat Brezina an einem von Weidel und Brix¹) dargestellten Präparat mit dem Schmelzpunkt 189° (aus Alkohol) bzw. 186,5° (subl.) krystallographisch untersucht. Eine Identifizierung seiner Krystalle mit den meinigen erscheint unmöglich.

Fig. 6.



Schmelzpunkt:  $209^{\circ}$ <sup>2</sup>). Spez. Gewicht = 1,349. Tanatar und Tschelebijew 1,314. V = 110,72.

Triklin. a:b:c=0.8485:1:0.8944.  $\alpha=97^{\circ}54\frac{1}{2};\;\beta=125^{\circ}9\frac{1}{2};\;\gamma=89^{\circ}47\frac{1}{2};\;$  $\chi=4.7994;\;\psi=5.6564;\;\omega=5.0594.$ 

Gute Reflexe gaben nur Krystalle aus Äther. Sie zeigten vorherrschend m {110},  $\mu$  {1 $\overline{1}$ 0}, c {001}, untergeordnet b {010} und  $\pi$  { $\overline{1}$ 14}, selten  $\omega$  { $\overline{1}$ 74}, sehr selten  $\xi$  { $\overline{1}$ 72} (Fig. 6). Die nach  $\mu$  { $\overline{1}$ 70} tafeligen oder nach der c-Axe verlängerten Krystalle sind auf  $\mu$  { $\overline{1}$ 70} stark gestreift, weniger stark auf m { $\overline{1}$ 10} in der Richtung der

c-Axe.  $c\{001\}$  und  $b\{010\}$  geben immer gute Reflexe. Aus Wasser erhaltene Krystalle sind Kombinationen der Formen: m,  $\mu$ , c, schmal b, o und  $\omega$  nur angedeutet.

Aus (2):

$$\cos \delta' = \frac{\sin E \cdot \cos \varepsilon}{\sin E''}.$$

Daraus folgt:

$$\sin \vartheta' = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 E \cdot \cos^2 \varepsilon}{\sin^2 E''}}.$$

Diese beiden Werte in (4):

$$\operatorname{ctg} V = \frac{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 E \cdot \cos^2 \varepsilon}{\sin^2 E''} \cdot \cos \frac{E'}{2}}}{\sin E \cdot \sin \varepsilon};$$

hieraus:

$$\operatorname{ctg} V = rac{\cos E'}{\sin E \cdot \sin \varepsilon} \cdot \sqrt{1 - rac{\sin^2 E \cdot \cos^2 \varepsilon}{\sin^2 E'}}.$$

Tritt Strahl c nicht mehr in Luft aus, so läßt sich auch aus den Winkeln zwischen Strahl a, b und d der wahre Axenwinkel berechnen:

$$\operatorname{tg} V = \frac{\sin E \cdot \sin \varepsilon}{\sin (\varepsilon + P - E) + \sin E \cdot \cos \varepsilon},$$

wobei **2** E der Winkel zwischen a und b, P der Winkel zwischen b und d, und  $\varepsilon$  der Flächenwinkel ist.

- 4) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien 4882, 86 (II), 346. Monatsh. d. Chem. 4882, 3, 642.
- 2) Dargestellt nach Bone and Sparankling. Journ. chem. Soc. London 1899, 75, 852.

	Berechnet:	Gemessen:
$m: \mu = (110): (1\overline{1}0) =$		*69° 45′
m:b = (110):(010)	manus.	*51 30
m:c = (110):(001)		*56 47
$\mu : c = (1\overline{1}0) : (001)$		*66 28
$\mu' : \pi = (\bar{1}10) : (\bar{1}11)$		*48 10
a:b = (100):(010)	840 361'	
a: m = (100): (110)	$33  6\frac{1}{2}$	_
b:c=(010):(001)	80 26	80 16
$b : \pi = (010) : (\overline{1}11)$	49 201	49 5
$b': \xi = (0\overline{1}0): (\overline{1}\overline{1}2)$	72 58	72 40
$m'$ : $\omega = (\overline{1}\overline{1}0) : (\overline{1}\overline{1}1)$	47 4	47 12
$m': \xi = (\overline{110}): (\overline{112})$	82 9	82 1
$\pi:\zeta=(\overline{1}11):(\overline{1}01)$	36 20	
$\zeta: c = (701): (001)$	65 8	_

Spaltbarkeit vollkommen nach  $b\{010\}$ , weriger vollkommen nach  $m\{110\}$  und undeutlich nach  $\mu\{1\overline{1}0\}$ . Zwillinge mit  $\mu\{1\overline{1}0\}$  als Zwillingsebene. Der eine Krystall ist gegen den anderen um 180° um das Lot auf μ gedreht.

Die Krystalle erlaubten nur eine annähernde optische Untersuchung. Durch  $\mu$  (110) ist das Interferenzbild der ersten Mittellinie stark nach c (001) zu geneigt sichtbar. Optische Axenebene ungefähr senkrecht zur Zonenkante von  $[\mu : c] = [1\bar{1}0 : 001]$ .

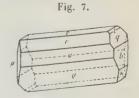
asymmetrische Dimethylbernsteinsäure = 
$$(CH_3)_2 \cdot C \cdot COOH \over \dot{C}H_2 \cdot COOH^{-1}$$
.

Schmelzpunkt:  $140-141^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,323. V = 110,38. Triklin pinakoidal.

$$a:b:c=1,1265:1:2,0244.$$
  $\alpha=78^{\circ}40';$   $\beta=105^{\circ}30';$   $\gamma=112^{\circ}8\frac{1}{2}.$   $\chi=4,2722;$   $\psi=3,7925;$   $\omega=6,6775.$ 

Beobachtete Formen an Krystallen aus wasserfreiem Aceton:  $c\{004\}$ , a {100}, b {010},  $\mu$  {110} und  $\rho$  {101}. Viel flächenreicher sind Krystalle

aus wässeriger Lösung, - prismatisch nach der b-Axe mit den Formen:  $a\{100\}, b\{010\}, \mu\{110\},$  $r\{404\}, \ \rho\{\overline{1}04\}, \ q\{014\}, \ \kappa\{0\overline{1}4\}, \ c\{004\}, \ m\{140\},$ stets schmal  $t\{012\}$  und selten  $\xi\{\overline{4}12\}$  (Fig. 7). Liweh<sup>2</sup>) hat die Säure<sup>3</sup>) an Krystallen aus Wasser untersucht; gefundene Formen: {100},



<sup>4)</sup> Dargestellt n. Bone and Sparankling. Journ. Chem. Soc. London 4899, 75, 858.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 4887, 12, 451.

<sup>3)</sup> Dargestellt nach Levy u. Engländer. Ber. d. d. chem. Ges. 1885, 18, 2350 u. Ann. d. Chem. 1887, 242, 194.

 $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{101\}$ . Diese entsprechen der Reihe nach den Formen  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{101\}$  meiner Krystalle. Die von Liweh beobachtete Form  $\{\overline{115}\}$  trat an meinen Krystallen nicht auf. Es kommt ihr das Zeichen  $\{\{41\overline{1}\}\}$  zu.

	Berechnet:	Geme	ssen:
		Stefl	Liweh
a:b = (100):(010) =	=	*69° 55′	69° 37′
a:c=(100):(001)	Billion and	*77 425	77 42
b':c = (010):(001)		*83 49	84 4
a:m=(100):(110)	36° 59 <u>‡</u> ′		_
$a: \mu = (100): (1\overline{1}0)$	60 163	59 51	59 29
a:r=(100):(101)		*24 48	
a:t=(100):(012)	65 15	65 26	
a:q=(100):(011)	65 13	65 9	
$a' : \varrho = (\overline{1}00) : (\overline{1}01)$	30 3	30 3	30 0
$a': \varkappa = (\overline{1}00): (0\overline{1}1)$	77 51	77 53	
b:t=(010):(012)	$46 \ 26\frac{1}{2}$	46 25	_
b:q=(010):(011)		*26 27	· —
b:r=(010):(101)	76 27	76 25	
$b : \xi = (010) : (\overline{1}12)$	64 37	64 45	
$b': \varkappa = (0 \overline{1} 0) : (0 \overline{1} 1)$	24 11	24 11	gunteleungy
$b': \varrho = (010): (101)$	67 4	67 1	_
m: e = (110):(001)	87 141	87 40	
m:q = (110):(011)	35 16 <del>1</del>		
$\mu : c = (1\overline{1}0) : (001)$	$75 \ 57\frac{1}{2}$	74 40	74 24
$c: \xi = (001): (112)$	58 17	58 30	-
$\mu' : \varrho = (\overline{1}10) : (\overline{1}01)$	68 $35\frac{1}{2}$	68 46	69 12
$\mu' : q = (\overline{1}10) : (011)$	64 19	64 33	
t:r = (012):(101)	54 45	54 55	-
$t : \xi = (012) : (\overline{1}12)$	41 34	44 30	
q:r = (011):(101)	$60 \ 34\frac{1}{2}$	60 37	energy in the second
$q : \xi = (011) : (\overline{1}12)$	46 50		-
$\alpha:\varrho=(0\overline{1}1):(\overline{1}01)$	62 22	62 30	
$\xi : \varrho = (\bar{1}12) : (\bar{1}01)$	56 33	56 30	-
$\zeta: a = (41\overline{4}): (400)$	19 31	annone.	17 3
$\zeta:c=(41\overline{4}):(004)$	87 38		87 9
$\zeta : \mu = (41\overline{1}) : (1\overline{1}0)$	78 21		75 40

Spaltbarkeit gut nach b {010}, nach  $\mu$  {110} ziemlich gut. Durch  $\varrho$  {101} in Luft eine, in Bromnaphtalin beide optische Axen sichtbar. Scheinbarer Axenwinkel in Bromnaphtalin durch  $\varrho$  {101} etwa 78°.

$$\begin{aligned} \mathbf{Trimethylbernsteins} &\mathbf{ure} = \frac{(\mathit{CH}_3)_2 \cdot \mathit{C} \cdot \mathit{COOH}}{\mathit{CH}_3 \cdot \dot{\mathit{C}} \mathit{H} \cdot \mathit{COOH}} \cdot \end{aligned}$$

Schmelzpunkt:  $152^{\circ}$ . Spez. Gewicht:  $1,242(5)^{1}$ ). V = 128,77. Rhombisch. a:b:c=0.6585:4:0.8297 (Fock 2).  $\chi = 4.0676$ ;  $\psi = 6.1770$ ;  $\omega = 5.1251$ .

Geheimrat Bredt hatte die Güte mir drei Proben dieser Säure zu über-Sie waren: senden.

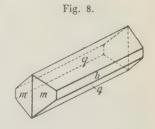
I. aus Camphoronsäure, Ann. d. Chem. 1896, 292, 116;

II. aus Camphoransäure, Ann. d. Chem. 1897, 299, 159;

III. synthetisch dargestellt, Ann. d. Chem. 1896, 292, 109.

Die von Bredt auf verschiedenem Wege erhaltene Säure haben A. Fock und Dr. v. Kraatz-Koschlau<sup>3</sup>) an Krystallen aus Wasser untersucht. Ich

beobachtete an Krystallen aus Wasser, Äthylund Amylacetat und Äther: g {011}, m {110} und  $b\{010\}$ ; b und m geben gute Reflexe, q jedoch besonders an Krystallen aus Äther gibt sehr schlechte Reflexe. Sie sind ganz farblos und nach der a-Axe prismatisch. Häufig fehlt b {010} oder tritt auch nur ganz schmal auf. Selten sind nach  $b\{010\}$  tafelige Krystalle (Fig. 8).



	1	Berechnet: Gemessen		sen:		
			Fo	e k	St	efl
m:m'	$= (110) : (1\overline{1}0) =$		*66°	44'	66°	43'
q:q'	$= (011): (0\overline{1}1)$		*79	22	79	10
m:q	= (110): (011)	69° 29′	69	31	69	36

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach  $b\{010\}$  und  $m\{110\}$ . Optische Axenebene a (100). 1. Mittellinie ist die c-Axe. Axen nahezu senkrecht q {011} (nur wenig nach b zugeneigt). Scheinbarer optischer Axenwinkel gemessen auf:

$$b$$
 {010} für  $Hg$ -gelb 100° 12′, für  $Hg$ -blau 98° 25′:  $q$  {011}  $\Rightarrow$  81 47,  $\Rightarrow$  81 25.

Wahrer Axsenwinkel für Hq-gelb 84° 11', für Hq-blau 83° 43'.

<sup>4)</sup> Die spez. Gewichte der drei Proben sind praktisch gleich.

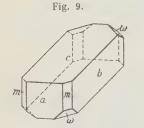
<sup>2)</sup> Fock, Ann. d. Chem. 4896, 292, 447; diese Zeitschr. 4894, 23, 220. Ausz. Groth: Chem. Kryst., III. Teil, 497. Ich habe den Krystall in seiner Außtellung nach Fock um 90° um die b-Axe gedreht, was man bei einem rhombischen Krystall ohne Bedenken tun kann. Die a-Axe wird zur c-Axe und umgekehrt.

<sup>3)</sup> Kraatz-Koschlau, Ber. d. chem. Ges. 1894, 27, 2094.

Tetramethylbernsteinsäure = 
$$\frac{(CH_3)_2 \cdot C \cdot COOH}{(CH_3)_2 \cdot \dot{C} \cdot COOH}$$
1).

Aus Äther oder Aceton scheiden sich monokline und trikline Krystalle der Tetramethylbernsteinsäure nebeneinander ab. Aus 60 proz. wässerigen Methylalkohol, aus Ligroin und Äthylacetat bilden sich nur trikline Krystalle. Dieselben liefern aus Aceton oder Äther nur die trikline Form. Krystallisationsversuche mit der monoklinen Form sind exakt nicht durchführbar, da größere Mengen monokliner Krystalle völlig frei von triklinen Krystallen sich nicht isolieren lassen. Versuche, die beiden Formen durch Erhitzen ineinander umzuwandeln, scheiterten wegen der großen Flüchtigkeit der

Säure bzw. des beim Erhitzen sich bildenden Anhydrides.



I. Schmelzpunkt: 
$$200^{\circ}$$
. Spez. Gewicht:  $4,300$ .  $V = 133, 85$ .

Monoklin prismatisch.

$$\alpha:b:c=1,0923:1:0,7208.$$
  $\beta=100^{\circ}26'.$   $\chi=6,0852;$   $\psi=5,5710;$   $\omega=4,0155.$ 

Aus Äther nach der a-Axe lang prismatische rektanguläre Säulen mit den Formen:

a {100}, b {010}, c {001} meist schlecht ausgebildet, m {110} und  $\omega$  {111} (Fig. 9). Die meisten Krystalle sind nur an einem Ende der a-Axe ausgebildet. Krystalle aus 96 % Aceton sind monokline Zwillinge, aus 10 % wässerigen Aceton meist einfache Krystalle mit m {110}, b {010}, a {100}, c {001} und  $\omega$  {111} (oder fehlend).

Berechnet: Gemessen: \*470 3' a:m=(100):(110)=a:c=(100):(001)\*79 34 m:c = (110):(001)82° 55′ 82 59  $a':\omega = (\overline{1}00):(\overline{1}11)$ 68 48 68 27  $b:\omega=(010):(\overline{1}11)$ 57 3 57 7  $m':\omega = (\overline{1}10):(\overline{1}11)$ 49 35 49 21  $m:\omega = (110):(\overline{1}44)$ 81 55 84 30  $\omega : \omega' = (\overline{1}11) : (\overline{1}\overline{1}1)$ \*65 54  $c : \varrho = (001) : (701) 36 23$ 

Spaltbarkeit vollkommen nach  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ . Optische Axenebene  $\bot$  b $\{010\}$  und beinahe  $\bot$  c $\{001\}$ . Durch b $\{010\}$  erscheint die spitze Bisektrix genau senkrecht zu dieser Fläche. Doppelbrechung +. Scheinbarer Axenwinkel in Bromnaphtalin durch:

$$b\{010\}$$
 für  $Hg$ -gelb  $68^{\circ}30'$ , für  $Hg$ -blau  $67^{\circ}20'$ ,  $c\{001\}$  » 93 4, » 94 2, ...  $A$ -Licht  $68^{\circ}20'$  bzw.  $92^{\circ}34'$ .

i) Dargesteht noch Thiele, Ann. d. Chem. 1896, 290, 22.

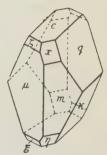
Aus Äther erhaltene Zwillinge zeigen  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$  und  $c\{001\}$ . Zwillingsebene die Basis; der eine Krystall ist um die Normale auf c (001) um  $180^{\circ}$  gedreht. An den nach  $b\{010\}$  tafeligen Individuen wiederholt sich die Zwillingsbildung, sodaß kammförmige Gebilde zustande kommen. Demselben Gesetz gehorchen die Zwillinge aus Aceton. Sie sind langprismatisch nach der a-Axe und zeigen  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$  und  $c\{001\}$  (gerundet). Der einspringende Winkel an dem rückwärtigen Ende ist infolge von Rundung undeutlich, ist aber an Spaltungsstücken Fig. 40. gut sichtbar.

II. Schmelzpunkt: 200°. Spez. Gewicht: 4,300. V = 133,85.

Triklin (pseudomonoklin).

$$a:b:c=0.7556:4:2,0168.$$
  
 $\alpha=89^{\circ}42'; \quad \beta=101^{\circ}39'; \quad \gamma=89^{\circ}33'.$   
 $\chi=3.3822; \quad \psi=4.4761; \quad \omega=9.0276.$ 

Die Tetramethylbernsteinsäure scheidet sich aus Aceton in bis 1 cm großen flächenreichen Krystallen ab:  $m\{440\}$ ,  $\mu\{4\overline{10}\}$ ,  $q\{044\}$ ,  $x\{0\overline{14}\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $x\{112\}, \xi\{\overline{1}12\}, \zeta\{\overline{1}\overline{1}2\} \text{ und } \eta\{\overline{1}\overline{1}2\} \text{ (Fig. 10)}.$  An



einigen Krystallen tritt auch {400} schmal auf. Aus 60 proz. wässeriger methylalkoholischer Lösung nach  $m\{110\}$  dünntafelige Krystalle mit  $m\{110\}$ , schmal  $c\{001\}$ ,  $\xi\{\overline{1}12\}$ ,  $\zeta\{1\overline{1}2\}$ , selten  $x\{112\}$  und  $\eta\{\overline{1}\overline{1}2\}$ . Krystalle aus Äthylacetat sind stets Zwillinge: vorherrschend  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\overline{1}0\}$ , klein  $a\{100\}$ , stark gerundet  $c\{004\}$ . Die aus hochsiedendem Ligroin erhaltenen Krystalle sind tafelig nach  $c\{004\}$  und zeigen  $c\{004\}$ ,  $x\{142\}$ ,  $q\{014\}$ , selten  $\xi\{\overline{1}12\}$  und  $\zeta\{\overline{1}12\}$ . Bis 1 cm große Krystalle aus Äther:  $m\{\overline{1}10\}$ ,  $\mu$  {1 $\overline{1}$ 0}, gerundet c{001}.

#### Berechnet: Gemessen: $a : b' = (100) : (0\overline{1}0) = 89^{\circ} 33'$ a:c=(100):(001)78 21 789 30'

b':c = (010):(004)89 42  $m: \mu = (110): (1\overline{1}0)$ 73 41 73 20 m:c = (110):(001)80 484 80 45 m:q = (110):(011)53 6

m:a=(110):(100)36 42 36 37

 $\mu : c = (110) : (001)$ \*80 34

 $\mu : \varkappa = (4\overline{1}0) : (0\overline{1}4)$ \*52 33

 $\mu : q = (\overline{1}10) : (011)$ 62 29 62 25  $m': \varkappa = (\overline{1}\overline{1}0): (0\overline{1}1)$ 62 564 63 40

c:q=(001):(011)\*63 28

 $c : \varkappa = (001) : (011)$ \*62 59 c: x = (001): (112)52 16 52 45

Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystallogr. LIV.

Berechnet: Gemessen: 52º 25'  $e: \zeta = (001): (1\overline{12})$ 52° 15' \*66 14  $c: \xi = (001): (\overline{1}12)$  $c: \eta = (001): (\overline{112})$ 65 454 q: x = (011): (112)45 48 45 45 47 24 47 25  $q:\xi = (011):(\overline{1}12)$  $\varkappa:\zeta=(011):(112)$ 45 15 45 74  $x : \eta = (0 \overline{1} 1) : (\overline{1} \overline{1} 2)$ 47 413  $x:\zeta = (112):(1\overline{1}2)$ 56 57 56 30  $\xi : \eta = (\overline{1}12) : (\overline{1}\overline{1}2)$ 66 54 a:q=(100):(011)85 0 ca. 85 13  $b': \zeta = (0\overline{1}0): (1\overline{1}2)$ 61 7  $b': \mu = (0\overline{1}0): (4\overline{1}0)$ 53 10

Spaltbarkeit vollkommen nach  $m\{110\}$  und  $\mu\{4\overline{1}0\}$ .

Zwillinge aus Äthylacetat nach  $c\{001\}$  als Zwillingsebene. Die Krystalle sind beilförmig und zeigen immer nur m(110),  $\mu(1\overline{1}0)$  und a(100) gut ausgebildet, während  $e\{001\}$  stark gerundet ist und eine allmähliche Verjüngung von (110) und (1\overline{1}0) nach rückwärts verursacht. Daneben finden sich etwas seltener vollkommen ausgebildete Durchkreuzungszwillinge nach demselben Gesetz, deren Basisflächen gute Reflexe geben.

Optische Axenebene ungefähr senkrecht zur Kante [410:470]. Durch  $m\{410\}$  ist eine optische Axe fast normal zur Fläche sichtbar. Die andere optische Axe ist durch  $\mu\{470\}$  um 55° etwa gegen die Normale zu  $\mu$  nach (400) hin geneigt sichtbar.

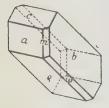
n-symmetr. Dimethyldiäthylbernsteinsäure =  $\frac{CH_3 \cdot C(C_2H_5) \cdot COOH}{CH_3 \cdot \dot{C}(C_2H_5) \cdot COOH}$ 1).

Schmelzpunkt:  $473^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 4,247. V = 161,95. Triklin.

a: b: c = 0,8499: 1: 0,8954.  $\alpha = 97^{\circ} 50'$ ;  $\beta = 124^{\circ} 25'$ ;  $\gamma = 90^{\circ} 0'$ ,  $\chi = 5,4349$ ;  $\psi = 6,3947$ ;  $\omega = 5.7259$ .

Aus Äthylacetat erhaltene Krystalle zeigen die Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $e\{\overline{1}01\}$ ,  $\omega\{11\overline{1}\}$ , selten  $m\{110\}$  (Fig. 11). Krystalle aus Aceton





sind pseudohexagonale nach der b-Axe verlängerte Prismen mit a {100}, c {001},  $\varrho$  { $\overline{101}$ }, welche nahe an 60° miteinander einschließen und b {010}. Aus der wässerigen Lösung der Säure scheiden sich kleine nach c {001} tafelige Krystalle ab, welche zur Messung unbrauchbar sind.

<sup>4)</sup> Darstellung siehe S. 40.

		Berechnet:	Gem	essen:	Gren	zen:	Kanten:
a:b	== (100): (010) =	= -	*840	44'	84° 43′-	-86° 37′	11
a:c	= (100):(001)		*55	14		_	
b:c	== (010):(001)	80° 34′	80	ca.	_		
b:m	= (010) : (110)		*51	17			
m:c	= (110): (001)	57 29	57	54			
$a':\omega$	$= (\overline{1}00) : (\overline{1}\overline{1}1)$	62 5	-	-			
$a':\varrho$	$= (\overline{1}00) : (\overline{1}01)$		*59	<b>5</b> 6	_	_	
$b : \varrho$	$= (010) : (\overline{1}01)$	_	*85	54	84 47 -	-86 57	8
$b':\omega$	$= (0\overline{1}0) : (\overline{1}\overline{1}1)$	54 41	54	49			
$m':\omega$	$= (\overline{1}\overline{1}0) : (\overline{1}\overline{1}1)$	46 37	46	54	-		
$m':\varrho$	$= (\overline{1}\overline{1}0): (\overline{1}01)$	69 20	69	4.4			

Spaltbarkeit vollkommen nach  $b\{010\}$ , undeutlicher nach  $e\{\overline{101}\}$ . Optische Axenebene ungefähr parallel  $b\{010\}$ . Durch  $e\{\overline{101}\}$  ist die 2. Mittellinie fast normal zur Fläche sichtbar.

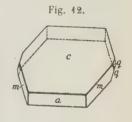
Glutarsäure =  $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH^{1}$ ).

Schmelzpunkt:  $96-97^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 4,427. V = 92,50.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c=2,0737:1:3,5359.$$
  $\beta=434°36'.$   $\chi=5,3485;$   $\psi=2,5647;$   $\omega=9,0688.$ 

Beobachtete Formen an Krystallen aus Aceton c {001}, a {100}, m {110}, q {011}. Die nach c {001} dünntafeligen Krystalle sind teils rektangulär mit c, a und q, teils sechsseitig mit c, a, m und kleinem q (Fig. 12).



Gemessen:

	bercenner.	Genne	33011.
		Stefl	Drugman
a:c = (100):(001)	= -	*480 24'	48° 12'
$m:m'=(110):(\overline{1}10)$	-	*65 44	66 26
a:q=(100):(011)		*76 25	$76 \ 25\frac{1}{2}$
m:c = (110):(001)	68° 53′	68 48	68 35
m:q=(110):(011)	24 4	24 0 ca.	24 17
$m':q = (\bar{1}10):(011)$	48 50	48 55	
c:q=(001):(011)	69 17	69 45	69 23
$c:r=(001):(\overline{1}01)$	84 0	empere a	82 58

Spaltbarkeit sehr gut nach  $a\{100\}$ , gut nach  $m\{110\}$ .

Optische Axenebene  $b\{010\}$ . Durch  $\{001\}$  ist eine optische Axe unter etwa  $5\frac{1}{2}^{\circ}$  gegen die Normale auf die Fläche nach vorn geneigt sichtbar. Die 1. Mittellinie liegt im stumpfen  $\beta$ .

<sup>4)</sup> Präparat von »Kahlbaum«.

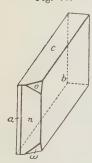
$$\mathbf{Mesacons\"{a}ure} = \frac{\mathit{CH}_3 \cdot \mathit{C} \cdot \mathit{COOH}}{\mathit{COOH} \cdot \mathit{CH}}^{1}.$$

Schmelzpunkt: 202°. Spez. Gewicht: 4,466. V = 88,68. Monoklin (sphenoidisch?) a:b:c = 0,5933:4:4,2632.  $\beta = 408°34'$ .

 $\chi = 2,9651$ ;  $\psi = 4,9976$ ;  $\omega = 6,3129$ .

Krystalle aus Äther sind dünntafelig nach  $b\{010\}$ , in der Richtung der a-Axe verlängert und fast ausnahmslos Zwillinge nach  $c\{004\}$ . c selbst immer gerundet;  $q\{012\}$  wurde selten beobachtet,  $a\{100\}$  meist nicht als

Fig. 43.



natürliche Krystallfläche, sondern als Spaltfläche. Einige Zwillinge waren 1—2 mm dicke Tafeln nach  $b\{010\}$  mit gut reflektierenden Flächen von  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ . Nur zwei von diesen zeigten noch  $q\{012\}$ . Beobachtete Formen an den nach  $b\{010\}$  tafeligen Krystallen aus Äthylacetat:  $a\{100\}$  schmal, breiter  $n\{210\}$ , klein  $o\{111\}$  und  $w\{111\}$ . n, o und w traten stets nur am vorderen Ende der Krystalle und auch hier nur auf der rechten Seite auf (Fig. 13). Auf Spaltflächen von  $a\{100\}$  mit Äthylacetat erhaltene Ätzfiguren lassen nicht mit Sicherheit auf eine Polarität der b-Axe schließen.

	I	Berechnet:	Gemessen:
a:n	= (100) : (210) =	15° 22'	45° 43'
q:q'	$= (012): (0\overline{1}2)$	64 49	64 50
c:a	=(001):(100)		*71 26
a:o	= (400): (414)	34 58	34 27
<b>α</b> :ω	$= (100) : (11\overline{1})$		*40 9
b:o	= (010) : (111)	$65 \ 28\frac{1}{2}$	65 39
$b:\omega$	$= (010) : (11\overline{1})$		*59 38
n:o	= (210): (111)	21 52	21 44 ca.
$n:\omega$	$= (210) : (11\overline{1})$	29 25	29 14
s:s'	$= (011):(01\overline{1})$	79 44	
m:m'	$= (110): (1\overline{1}0)$	57 35	

Spaltbarkeit sehr gut nach  $\alpha$  (100).

Zwillinge nach  $c\{001\}$ . Der eine Krystall ist um  $180^{\circ}$  um die Normale auf  $c\{001\}$  gedreht. Optische Axenebene  $b\{010\}$ . 1. Mittellinie nahezu senkrecht  $a\{100\}$ .

<sup>1)</sup> Präparat von »Kahlbaum«.

#### Dinitrile.

Tetramethylbernsteinsäuredinitril = 
$$\frac{C(CH_3)_2 \cdot CN}{\dot{C}(CH_3)_2 \cdot CN}$$
.

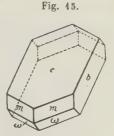
Schmelzpunkt:  $169^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,070. V = 127,1.

Monoklin. a:b:c=0.6890:1:0.7109;  $\beta=116^{\circ}25'$ .

$$\chi = 4.5574$$
;  $\varphi = 6.6144$ ;  $\omega = 4.7023$ .

Beobachtete Formen an den nach e (001) tafeligen Krystallen aus Äther, Alkohol, Äthylacetat, Schwefelkohlenstoff, Toluol oder Xylol und deren Mischungen:  $c\{101\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ . (Fig. 14.) An einem einzigen

Fig. 44.



Krystail aus einer näher nicht bekannten Mischung, die aber jedenfalls viel Toluol neben wenig Alkohol und Äther enthielt, trat, zusammen mit  $c\{004\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ , die Form  $\omega\{\overline{1}11\}$  auf. Die Flächen von o gaben schlechte Reflexe (Fig. 15).

Berechnet: Gemessen: 
$$m:m'=(110)\cdot(1\overline{10})=$$
 — \*63° 21'  $a:c=(100):(001)$  63° 35' 63 43  $m:c=(110):(001)$  — \*67 45  $m:\omega=(110):(11\overline{1})$  — \*47 59  $b:\omega=(010):(11\overline{1})$  57 34 $\frac{1}{2}$  57 40  $a:\omega'=(110):(11\overline{1})$  64 53 —  $\omega:\omega=(11\overline{1}):(11\overline{1})$  64 51 64 43

Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  vollkommen.

Optische Axenebene senkrecht b {010}. 1. Mittellinie im stumpfen Winkel  $\beta$ .

h-symm. Dimethyldiäthylbernsteinsäuredinitril = 
$$\frac{CH_3 - C(C_2H_5) - CN}{CH_3 - C(C_2H_5) - CN}^2$$
).

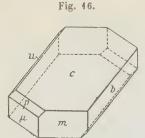
Schmelzpunkt: 98—99°. Spez. Gewicht: 4,075(5). V = 152,5.

Triklin. a:b:c=0.4947:1:0.5913.

$$\alpha = 99^{\circ} 54'; \ \beta = 110^{\circ} 44\frac{1}{2}'; \ \gamma = 89^{\circ} 7\frac{1}{2}'.$$
  
 $\chi = 4,0945; \ \psi = 8,2769; \ \omega = 4,8941.$ 

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Thiele, Ann. d. Chem. 1896, 290, 22.

<sup>2)</sup> Darstellung siehe S. 8.



Aus 60 proz. Methylalkohol, Toluol und Äthylacetat erhaltene Krystalle sind tafelig nach  $c\{001\}$  und zeigen:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\overline{1}0\}$ , selten  $u\{0\overline{2}1\}$  und  $p\{1\overline{1}1\}$  (Fig. 16). Beobachtete Formen an Krystallen aus 50 proz. wässerigen Aceton oder aus einer Mischung gleicher Teile Ligroin und Äthylacetat:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\mu\{1\overline{1}0\}$ .

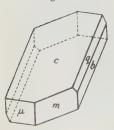
	Berechnet:	Gemessen:
$m: \mu = (110): (1\overline{1}0)$	$= 51^{\circ} 7'$	51° 8′
m:b = (110):(010)		*60 42
$\mu:b'=(1\overline{1}0):(0\overline{1}0)$		*68 11
a:m=(100):(110)	24 42	
a:c = (100):(001)	68 58	
a:q = (100):(011)	72 39	
$c:q = (001):(0\overline{1}1)$	34 5	
c: m = (001): (110)		*66 51
$c: \mu = (001): (1\overline{1}0)$		*75 31
c:b = (001):(010)	79 22 <del>1</del>	79 19
$p: m = (1\overline{1}1): (110)$	48 54	48 43
$p: \mu = (1\overline{1}1): (1\overline{1}0)$	_	*32 46
p:b'=(111):(010)	84 41/2	84, 40
$u:c = (0\bar{2}1):(001)$	53 40	53 50
$u:p = (0\bar{2}1):(1\bar{1}1)$	47 32	47 35
$u: \mu = (0\bar{2}1): (1\bar{1}0)$	60 26	60 31

Spaltbarkeit nicht vorhanden.

Optische Axenebene ungefähr senkrecht zur krystallographischen a-Axe.

$$\textbf{Tetra \"{a}thylbern steins \"{a}uredinitril} = \frac{C(C_2H_5)_2 \cdot CN}{C(C_2H_5)_2 \cdot CN}^{1}.$$

Schmelzpunkt:  $100-101^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,076. V = 178,46. Triklin. a:b:c = 0,5109:1:1,1998.



 $\alpha = 80^{\circ} 2'; \quad \beta = 110^{\circ} 45'; \quad \gamma = 90^{\circ} 40'; \quad \chi = 3,4837; \quad \psi = 6,8189; \quad \omega = 8,1814.$ 

Krystalle aus Ligroin und Alkohol sind dünntafelig nach  $c\{001\}$  mit den Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\overline{10}\}$ ,  $b\{010\}$ . Aus Toluol erhaltene Krystalle zeigen außer c, m,  $\mu$  und b noch  $q\{011\}$ . Sie sind dicktafelig nach  $c\{001\}$  (Fig. 17) oder nach der a-Axe lang prismatisch.

<sup>1)</sup> Darstellung siehe S. 14.

	Berechnet:	Gemessen
$m: \mu = (110): (1\overline{1}0)$	<del>-</del>	*510 9'
m:b = (110):(010)		*68 4
m:c = (110):(001)		*75 24
c:b'=(001):(010)	_	*79 6
b:q = (010):(011)	_	*46 28
m:q = (110):(011)	60°18′	60 30
$\mu: c = (1\overline{1}0): (001)$	66 401	66 46
$a:b'=(100):(0\overline{1}0)$	85 31	Black-Shirtly
a:c = (100):(001)	68 48	-

Spaltbarkeit fehlt.

Optische Axenebene ungefähr senkrecht zur krystallographischen a-Axe.

## Anhydride.

Bernsteinsäureanhydrid 
$$= \frac{CH_2-CO}{CH_2-CO} O$$
.

#### Stabile Modifikation.

Schmelzpunkt:  $120^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,503. V = 66,54.

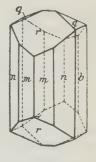
Rhombisch bipyramidal. a:b:c=0.5945:4:0.4603.

$$\chi = 3,7106$$
;  $\psi = 6,2416$ ;  $\omega = 2,8730$ .

Dieses Anhydrid hat bereits Bodewig 1) an Krystallen von Anschüte2) aus Chloroform untersucht. Er beobachtete die Formen: {120}, {110}, {101} und {014}. Später fand Negri3) an Krystallen von Tassinari die Kombination: {110}, {120}, {101} oder {110}, {120}, {101} und {011}. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Eine optische Untersuchung ermöglichten die Krystalle nicht.

Beiderseits ausgebildete Krystalle erhielt ich aus Äthylacetat. Beobachtete Formen bei der von Bodewig und Negri vorgeschlagenen Aufstellung: m {440},  $n\{120\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{121\}$ . An den nach c kurzprismatischen Krystallen ist  $r\{104\}$  immer größer ausgebildet als  $q\{011\}$ . In der vertikalen Prismenzone herrscht bald  $m\{140\}$  bald  $n\{120\}$  vor.  $b\{040\}$  war schmal, o {121} nur an einigen Krystallen vorhanden (Fig. 18). Beobachtete Formen an Krystallen aus Aceton: m {110}, n {120}, b {010}, r {101}, q {014}. Meistens sind m und n im Gleichgewicht an den nach c kurz

Fig. 48.



prismatischen Krystallen, r stets größer als q. b trat nicht an allen Krystallen auf und war teils sehr schmal, teils so groß entwickelt, daß die

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1881, 5, 557.

<sup>2)</sup> Ber. d. chem. Ges. 4877, 10, 326.

<sup>3)</sup> Riv. d. min. e crist. ital. 1890, 7, 14. Ausz. diese Zeitschr. 1892, 20, 628.

Krystalle nach dieser Fläche tafelig erscheinen.  $o\{124\}$  konnte nicht beobachtet werden. Aus einer näher nicht bekannten Mischung von Toluol und Aceton abgeschiedene Krystalle zeigten die Formen:  $m\{140\}$ ,  $n\{420\}$ ,  $r\{404\}$ ,  $q\{014\}$ . Die Krystalle waren lang prismatisch nach c. Die Flächen von m und n standen meist im Gleichgewicht, ebenso r und q. Einmal wurde  $b\{010\}$  zusammen mit  $n\{420\}$  beobachtet. Krystalle aus Benzol sind kurzprismatisch nach der c-Axe und zeigen gewöhnlich  $n\{420\}$ ,  $r\{404\}$  und  $q\{014\}$ . Selten tritt dazu klein  $o\{424\}$ , noch seltener  $m\{440\}$  schmal. r ist stets größer als q, manchmal als einzige Endfläche vorhanden. Beobachtete Formen an Krystallen aus Toluol + Chloroform:  $m\{440\}$ ,  $n\{420\}$ ,  $r\{404\}$ ,  $q\{044\}$ ; m größer als n, r größer als q. Aus einer heißen Lösung in Ligroin + Aceton erhaltene, nach c säulige Krystalle, zeigen groß  $n\{420\}$ , schmal  $m\{440\}$ , groß  $r\{404\}$ , klein  $q\{044\}$  oder fehlend. Aus Ligroin beim langsamen Verdunsten sich abscheidende Krystalle sind einfache Kombinationen von  $m\{440\}$  mit  $r\{404\}$ .

	Berechnet:	Gemessen:		
		C. Bodewig	G. B. Negri	Stefl
$m:m'=(110):(1\overline{1}0)=$		61°54′	61°28′	*61028'
$n: n' = (120): (\overline{1}20)$	80° 8′	80 4	80 6	80 10
$r: r' = (101): (\overline{1}01)$	75 30	75 36	75 42	75 40
$q:q'=(011):(0\overline{1}1)$	<u> </u>	49 49	_	*49 26
m:r = (110):(101)	58 15	58 19	58 10	58 111
m:q = (110):(011)	77 40	77 30	77 39	77 35
m:o = (110):(121)	43 254			43 23
n:r = (120):(101)	66 45	66 50	66 42	66 49
n:q = (120):(011)	71 20	71 12	71 101	71 20
n:o = (120):(121)	39 44	-		39 40
b:o = (010):(121)	53 57			53 41
o:q=(121):(011)	34 14	-		34 19
$o:o'=(121):(\overline{1}21)$	59 20	-		59 20
r:q = (101):(011)	44 9	44 11	44 16	44 12

Spaltbarkeit vollkommen nach r {101}. Nach dieser Form findet leicht Gleitung statt. Optische Axenebene c {001}. Durch b {010} in Luft die Interferenzfigur mit der 1. Mittellinie normal zur Fläche und beide optische Axen sichtbar. 1. Mittellinie ist die krystallographische Axe b. Durch n {120} sind Axenbilder sichtbar. Doppelbrechung positiv, schwach. Scheinbarer Axenwinkel

```
durch b {010}: für Hg-blau 104°28′, für Hg-gelb 104°10′;

n {120}: * * 55°16′, * * 55°24′.
```

Daraus ergeben sich für die wahren Axenwinkel V und die Brechungsindices  $\beta$  die Werte:

für 
$$Hg$$
-blau  $V = 63^{\circ} 36'^{\circ}$ ;  $\beta = 1,4997^{\circ}$ ; für  $Hg$ -gei $\omega$   $V = 63^{\circ} 40'$ ;  $\beta = 1,4957$ .

cis-symmetrisches Dimethylbernsteinsäureanhydrid = 
$$CH_3-CH-CO$$
  $CH_3-CH-CO$ 

Nach Kloos³) bildet das cis-symmetrische Dimethylbernsteinsäure-anhydrid rhombische Täfelchen von  $62-63^\circ$  mit diagonaler Auslöschung. Nach meiner Stellung der Krystalle hatte Kloos wahrscheinlich nach  $\{100\}$  tafelige Krystalle mit den Formen  $q\{011\}$  ( $\{011\}$ :  $\{01\overline{1}\}$  =  $63^\circ$  58′) und  $a\{100\}$  in Händen.

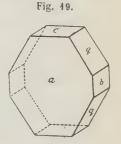
Schmelzpunkt:  $90^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,337. V = 95,75.

Monoklin. a:b:c=0.5859:1:1.6044.

$$\beta = 93^{\circ} 31'; \ \chi = 2,7362; \ \psi = 4,6702; \ \omega = 7,4928.$$

Nur annähernd meßbare Krystalle dieses Anhydrides<sup>4</sup>) aus Aceton stellen einfache Kombinationen von  $a\{100\}$  und  $q\{011\}$  dar. Irgend eine andere

Form trat an diesen nach a {100} tafeligen Krystallen nicht auf. Aus der Lösung in Äthylacetat scheiden sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels teils Krystalle der geschilderten Kombination, teils solche mit den Formen: a {100}, q {011} und c {001} ab, selten noch mit b {010}. Sie sind tafelig nach a {100} (Fig. 19). Letztgenannte Form ist stets schlecht ausgebildet infolge der rosettenförmigen Anordnung dünntafeliger Krystalle, welche den Flächen aufsitzen. m {110} trat nur an zwei Krystallen auf



und zwar jedesmal nur (mit zwei Flächen) auf einer Seite der dünntafeligen Krystalle zusammen mit a {100}, q {011} und c {001}. Aus anderen organischen Lösungsmitteln konnten nur papierdünne, nach a {100} tafelige Krystalle erhalten werden. Ihre Randflächen gaben unbrauchbare Reflexe.

			Berechnet:	Gemessen
a	: c	= (100) : (001) =	$= 86^{\circ}29'$	86°54′
$\alpha$	: q	= (100) : (011)	88 8	88 58
m	: c	= (110) : (001)		*86 58
m	: q	= (110): (011)	62 511	63 9

<sup>4)</sup> Nach Phys. Kryst. v. Groth, 4. Aufl., 4905, S. 748.

<sup>2)</sup> Daselbst S. 435.

<sup>3)</sup> Otto u. Rösing (Kryst. best. v. Vater u. Kloos), Ber. d. chem. Ges. 1887, 20, 2736. Ausz. diese Zeitschr. 1888, 14, 593.

<sup>4)</sup> Dargestellt nach Bone and Sparankling, Soc. London 1899, 75, 852.

			Berechnet:	Gemessen:
q	: q'	= (011):(017)		*63°58′
m	: m'	$= (110) : (1\overline{1}0)$	***********	*60 38
m'	: q	$= (\overline{1}10):(011)$	66° 25′	66 12

Spaltbarkeit nicht vorhanden.

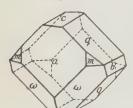
Optische Axenebene senkrecht b {010}. Doppelbrechung stark.

Unvollkommene Krystalle des trans-Anhydrides bilden nach Vater¹) rhombische nach den Diagonalen auslöschende Täfelchen von 78—84°. Meine Resultate gehen über diese Angaben nicht hinaus. Meßbare Krystalle vom asymmetrischen Dimethylbernsteinsäureanhydrid, vom Tetramethylvernsteinsäureanhydrid und von dem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen symmetrischen Dimethyldiäthylbernsteinsäureanhydrid²) konnten nicht erhalten werden.

h-symmetrisches Dimethyldiäthylbernsteinsäureanhydrid =

Schmelzpunkt: 98,5—99°. Spez. Gewicht 1,189(4). V = 154,70. Monoklin prismatisch. a:b:c=0,5900:1:0,9756.

Fig. 20.



$$\beta = 91^{\circ} 29\frac{1}{2}; \quad \chi = 3,8079;$$
  
 $\psi = 6,4541; \quad \omega = 6,2967.$ 

Beobachtete Formen an Krystallen aus wasserfreiem Äther:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ , groß  $q\{011\}$  und  $\omega\{111\}$ , klein  $m\{110\}$  und sehr schmal oder fehlend  $k\{021\}$ . Sie sind teils tafelig nach  $a\{100\}$ , teils kurz prismatisch nach der krystallographischen Axe a (Fig. 20).

			Berechnet:	Gemessen:
a	:0	== (100):(001) =	$= 88^{\circ}30\frac{1}{2}'$	88° 32′
a	: q	= (100): (011)		*88 56
a	: k	= (100): (021)	89 19	89 44
c	: q	= (001): (011)		*44 47
c	: k	=(001):(021)	62 51 <del>1</del>	<b>62</b> 55
c	$: \omega$	$= (001) : (\overline{1}11)$	63 59	63 54
_		$= (011) : (\overline{1}11)$	en reason	*50 53
		$= (110) : (1\overline{1}0)$	64 4	61 12
		= (110):(001)	88 43	88 40
m	: q	= (440) : (044)	$68\ 14\frac{1}{2}$	68 20

<sup>4)</sup> Otto u. Rösing (Kryst. best. v. Vater u. Kloos), Ber. d. d. chem. Ges. 4887, 20, 2736. Ausz. diese Zeitschr. 4888, 14, 593.

<sup>2)</sup> Darstellung siehe S. 40. 3) Darstellung siehe S. 9.

	Berechnet:	Gemessen:
m:k = (110):(021)	$= 62^{\circ}28'$	62°30′
$m':q = (\overline{1}10):(011)$	70 12	70 6
$m':k = (\overline{1}10):(021)$	63 47	63 38
$\omega : k = (\bar{1}11) : (021)$	52 40	52 30 ca.
$\omega : \omega' = (\overline{1}11) : (\overline{1}\overline{1}1)$	53 24	53 35
$\omega: k' = (\overline{1}11):(02\overline{1})$	78 6	78 15
$q:\omega'=(011):(\overline{1}\overline{1}1)$	89 54	89 53

Ohne Spaltbarkeit.

Optische Axenebene senkrecht b(010) im spitzen  $\beta$ .

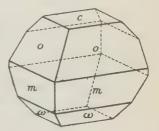
$$\textbf{Tetra \"{a}thylbernsteins \"{a}ureanhydrid} = \frac{(C_2H_5)_2 - C - CO}{(C_2H_5)_2 - C - CO} \nearrow 0 ~ ^1).$$

Schmelzpunkt: 86°. Spez. Gewicht: 1,207(8). V = 175,53. Monoklin prismatisch.  $a:b:c=0.8842:1:0.9052; \beta=95°344';$ 

$$\chi = 5,3406; \ \psi = 6,0400; \ \omega = 5,4674.$$

Fig. 21.

Aus Petroläther, Äther, Alkohol oder Äthylacetat Krystalle mit den Formen: m {110}, o {111}, c {001}, seltener  $\omega$  {711} (Fig. 21).  $q\{011\}$  konnte nur an einem Krystall aus Äther beobachtet werden. Die Krystalle sind teils ganz modellartig ausgebildet, teils tafelig nach o {111} oder prismatisch nach der c-Axe.



	Berechnet:	Gemessen:
$m: m' = (110): (1\overline{1}0) =$		*82°33′
m:c = (110):(001)	85° 49'	85 49
m:o = (110):(111)		*34 46
$m:o'=(110):(1\overline{1}1)$	81 54	81 47
$o:o'=(111):(1\overline{1}1)$		*62 4
$m^r:\omega = (\overline{1}10):(\overline{1}11)$	37 41	37 45
$\omega:\omega'=(\overline{1}11):(\overline{1}\overline{1}1)$	66 44	66 50
$o:\omega = (111):(\overline{1}11)$	74 29	74 40
a:c = (100):(001)	84 251	
a:r = (100):(101)	41 36	
q:o = (011):(111)	35 44	35 55
q:m=(011):(110)	60 14	60 20 ca.
q:c = (011):(001)	42 6	42 10 ca.

Bruch muschelig.

Optische Axenebene senkrecht  $b\{010\}$  im spitzen Winkel  $\beta$ .

<sup>4)</sup> Darstellung siehe S. 44.

Glutarsäureanhydrid = 
$$CH_2 < \frac{CH_2 - CO}{CH_2 - CO} > O^1$$
).

Schmelzpunkt:  $56-57^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,411. V = 80,81. Monoklin prismatisch. a:b:c = 1,4249:4:1,9623.

$$\beta = 91^{\circ} 47'; \ \chi = 4,3734; \ \psi = 3,0693; \ \omega = 6,0230.$$

Beobachtete Formen an Krystallen aus wasserfreiem Äther: c {001}, a{100}, m{110} und  $\omega$ { $\overline{1}$ 11}; weniger häufig  $\sigma$ { $\overline{1}$ 03} und  $\tau$ { $\overline{3}$ 13} (Fig. 22). Fast alle Krystalle mit der letzten Form sind in der Zone [ $\overline{1}$ 03:0 $\overline{1}$ 0] stark

Fig. 22.

gerundet. Darum ließen sich die Winkel für die Form  $\tau$  {313} nur annähernd bestimmen. Die Krystalle sind stets nach der b-Axe lang prismatisch und tafelig nach c {001}.

Ве	erechnet: 0	Gemessen:
a:m=(100):(110)=	'	*54°56′
a:c = (100):(001)		*88 13
m:c = (110):(001)	88° 58 <u>1</u> ′	88 55
$m':\omega = (\overline{1}10):(\overline{1}11)$	_	*22 48
$m:\omega = (110):(\overline{1}11)$	74 44 2	74 7
$a':\omega = (\overline{1}00):(\overline{1}11)$	58 34	58 26
$\omega : \omega' = (\overline{1}11) : (\overline{1}1\overline{1})$	81 2	84 8
$a:r = (100): (\overline{4}04)$	$36 \ 36\frac{1}{2}$	_
$c:\sigma = (001):(\overline{1}03)$	$24 \ 57\frac{1}{2}$	24 55
$\sigma : \tau = (\overline{1}03) : (\overline{3}13)$	11 20	11 40 ca.
$c : \tau = (004) : (\overline{3}43)$	27 15 <del>1</del>	27 25 ca.
\ / \ /	67 18	67 0 ca.
$m': \tau = (\overline{1}10): (\overline{3}13)$	67 31	67 8 ca.
$m':\sigma = (\overline{1}10):(\overline{1}03)$	76 56	76 48
$c:\pi=(001):(013)$	33 10 <del>1</del>	

Ohne Spaltbarkeit.

Optische Axenebene senkrecht b {040}; sie halbiert ungefähr den spitzen Winkel  $\beta$ .

#### Imide.

Die Verwandtschaft der Anhydride mit den Imiden kommt bei den entsprechenden Verbindungen der h-symmetrischen Dimethyldiäthylbernsteinsäure deutlich zum Ausdruck.

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Krafft u. Nördlinger, Ber. d. d. chem. Ges. 1889, 22, 811.

Bernsteinsäureimid = 
$$\frac{CH_2 \cdot CO}{\dot{C}H_2 \cdot CO} NH^1$$
).

Stabile Modifikation.

Schmelzpunkt:  $425-426^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 4,448(4). V=74,42. Rhombisch bipyramidal. a:b:c=0,7888:4:4,3655 (Groth<sup>2</sup>).  $\chi=3,1927$ ;  $\psi=4,0475$ ;  $\omega=5,5269$ .

Die von Groth aus Aceton erhaltenen Krystalle sind Bipyramiden  $o\{111\}$  mit den untergeordneten Formen  $c\{001\}$ ,  $x\{112\}$ ,  $y\{113\}$ , zuweilen  $k\{012\}$ .

An Krystallen aus wasserfreiem Aceton beobachtete ich:  $c\{001\}$  vorherrschend, untergeordnet  $o\{111\}$ ,  $x\{112\}$ , oft groß  $s\{102\}$ ,  $k\{012\}$ , sehr selten auch  $b\{010\}$  (Fig. 23). An drei Krystallen beobachtete ich  $x\{021\}$  zusammen mit c, o, x, s und k. Die von Groth beobachtete Form  $y\{113\}$  trat an keinem meiner Krystalle auf. Aus 90 proz. Aceton erhielt ich

Fig. 23.

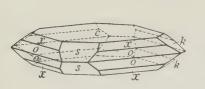


Fig. 24.

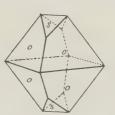
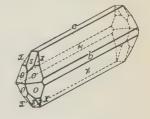


Fig. 25.



Kombinationen von o {111}, mit s {102} (Fig. 24). Aus der Lösung von Succinchlorimid in trockenem Aceton scheidet sich beim langsamen Verdunsten an der Luft Succinimid in großen Krystallen unter Bildung von gechlorten Acetonen ab. Diese Krystalle zeigen eine von den vorigen abweichende Kombination: Schmal c {001} und b {010}, groß x {021}, o {111}, x {112} und s {102}. Die sehr regelmäßig ausgebildeten Krystalle sind in der Richtung der a-Axe verlängert (Fig. 25).

	Berechnet:	Beobachtet:			
		Groth	Stefl		
$o:o'=(111):(1\overline{1}1):$		*68°40′	68° 45′		
o:o''=(111):(111)	88° 42′	88 50	88 58		
$o: o_{1} = (111): (11\overline{1})$	_	*48 48	48 56		
x:e = (112):(001)	47 48	47 45	47 52		

<sup>4)</sup> Dargestellt durch Destillation von bernsteinsaurem Ammon bei gewöhnlichem Druck und Reinigung des überdestillierten Imids durch Umkrystallisieren aus trockenem Aceton.

<sup>2)</sup> Groth, Chem. Kryst. 1910, 8, 270.

	Berechnet:	Beobachtet:		
		Groth	Stefl	
y:c = (113):(001) =	= 36°19′	35° 25′ ca.	_	
o: k = (111): (012)	48 46	and resident	48° 57′	
o:s = (111):(102)	38 43		38 51	
x:k = (112):(012)	35 35	p-011-0-00	35 3 <b>2</b>	
x:s = (112):(102)	27 20		27 12	
k:c = (012):(001)	34 19		34 25	
s:c = (102):(001)	$40 \ 52\frac{1}{2}$		40 50	
s:k = (102):(012)	51 21		51 27	
$b: \varkappa = (010): (021)$	$20 6\frac{1}{2}$		19 59	
$\kappa:o = (021):(111)$	47 48		47 32	
x:s = (024):(402)	74 54	_	74 30	

Ohne Spaltbarkeit.

Optische Axenebene parallel b {040}; 1. Mittellinie senkrecht c {004}. Scheinbarer Axenwinkel etwa 99° in Luft gemessen.

$$\begin{array}{l} \textbf{cis-symmetrisches Dimethylbernsteins \"{a}ure\"{i}mid} = & \begin{array}{c} CH_3-CH-CO \\ CH_3-CH-CO \end{array} \rangle NH^4 \rangle \end{array}$$

Schmelzpunkt:  $109-110^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,284. V = 98,91. Monoklin prismatisch. a:b:c=0,9089:4:1,3153.

$$\beta = 100^{\circ} 10\frac{1}{2}$$
;  $\chi = 3.9815$ ;  $\psi = 4.3805$ ;  $\omega = 5.7617$ .

Beobachtete Formen an Krystallen aus Wasser: c {001}, a {100}, q {011}, m {110},  $\omega$  {111} und selten sehr schmal r {201}. Die Krystalle sind stets nach c {001} tafelig und zeigen achtseitigen bzw. vierseitigen Umriß (Fig. 26). Groß e, als Randflächen groß a, q,  $\omega$ , als schmale Flächen m und r. r gab

Fig. 26.

immer verschwommene Reflexe. Krystalle aus Äthylacetat und Alkohol sind dünntafelig nach  $c\{004\}$ , stets etwas nach a in die Länge gestreckt und zeigen die Formen:  $c\{004\}$ ,  $a\{400\}$ ,  $q\{014\}$ , stets klein oder fehlend  $m\{410\}$ . In ihrem Habitus gleichen sie vollständig den Krystallen des Citraconimids (Fig. 34).

			berechnet:	Gemesse	n:
c	: q	= (001): (011)		*52° 19	/
m	: m'	$= (110) : (1\overline{1}0)$	40-04-00	*83 38	
a	: c	= (110):(001)	79° 49 <u>1</u> ′	79 40	
$\alpha$	: 7	= (100): (201)	17 46	18 15	ca.
$\alpha$	: 9	= (100) : (011)	83 48	83 45	

<sup>1)</sup> Dargestellt nach C. A. Bischoff u. E. Voit, Ber. d. chem. Ges. 1890, 23, 642.

Berechnet: Gemessen:

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  gut.

Optische Axenebene senkrecht b {010} und stark nach rückwärts geneigt.

Vom trans-symmetrischen Dimethylbernsteinsäureimid konnten meßbare Krystalle nicht erhalten werden.

asymmetrisches Dimethylbernsteinsäureimid = 
$$(CH_3)_2 - C - CO \atop (CH_2 - CO) \times NH^1$$
).

Schmelzpunkt:  $105-107^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,244(6). V = 102,04. Monoklin prismatisch. a:b:c=2,0385:4:1,8937.

$$\beta = 120^{\circ} 37'; \ \chi = 6,6849; \ \psi = 3,0604; \ \omega = 5,7955.$$

Dieses Imid hat Ch. Soret 2) (in Genf) schon an Krystallen aus Chloroform untersucht. Die sechsseitigen Täfelchen zeigten  $c\{004\}$ ,  $a\{400\}$  und  $\omega\{41\overline{4}\}$ , sowie sehr kleine Flächen  $r\{104\}$  oder aber die Krystalle waren nach b verlängerte Tafeln mit  $c\{004\}$ , begrenzt von  $\varrho\{40\overline{4}\}$  und  $k\{047\}$ . Aus Äthylacetat erhielt ich sechsseitige Tafeln mit  $c\{004\}$ ,  $a\{400\}$ ,  $m\{440\}$  und kleinem  $q\{044\}$  (Fig. 27). Krystalle aus Alkohol sind ebenfalls tafelig

Fig. 27.

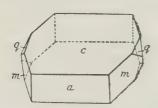


Fig. 28.

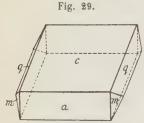


nach c und zeigen groß c {001} und m {110}, klein a {100} oder fehlend (Fig. 28). An drei Krystallen traten außerdem Flächen von q {011} auf, eine Form, die wahrscheinlich identisch ist mit {047} der Krystalle von Soret. Aus Wasser erhaltene Krystalle sind rektanguläre Tafeln mit großem c {001},

<sup>1)</sup> Dargestellt nach S. Levy u. P. Engländer, Ber. d. d. chem. Ges. 4885, 18, 3210. Ann. d. Chem. 4887, 242, 494.

<sup>2)</sup> Ch. Soret, Arch. d. sc. phys. et nat. 1886, 16, 460. Ausz. diese Zeitschr. 1888, 14, 415.

a {100}, q {011}. Einige Krystalle waren nach b verlängert. m {110} trat nur selten auf und war stets klein ausgebildet (Fig. 29). c {001} der Krystalle von Soret und c meiner Krystalle entsprechen einander, ebenso die



Formen  $\{104\}$  und  $\{100\}$ . Die von Soret als  $\{047\}$  und  $w\{114\}$  betrachteten Formen erhalten bei der vorliegenden Aufstellung die Symbole  $\{014\}$  bzw.  $\{140\}$ . Die ferner von Soret beobachteten Formen  $r\{104\}$  und  $a\{100\}$  konnten an keinem meiner Krystalle beobachtet werden; ihre Zeichen sind nach der von mir vorgeschlagenen Stellung der Krystalle  $\{\overline{4}04\}$  bzw.  $\{\overline{2}04\}$ .

			Berechnet:	Gemessen:	
				Stefl	Soret
m	:m'	$== (110): (\overline{1}10) =$		*59° 22′	
$\alpha$	: c	= (100): (001)		*59 23	59° 15′
a	: q	= (100): (011)	74° 33′	74)37	<del></del>
c	: q	=(001):(011)	_	*58 28	61 0 ca.
m	: c	= (440):(004)	$75 \ 23\frac{1}{2}$	75 28	<b>75 26</b>
m	: q	= (110):(011)	29 16	29 12	
m'	: q	$= (\overline{1}10): (011)$	52 34	52 30	
c	: r	$== (001): (\overline{1}01)$	56 37		56 10
c	: Q	$== (001): (\overline{2}01)$	88 4		87 54
m'	: <i>Q</i>	$= (\overline{1}10) : (\overline{2}01)$	65 19		65 41

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  sehr gut.

Ebene der optischen Axen  $b\{010\}$ ; durch  $c\{001\}$  ein Axenbild unter  $65^{\circ}$  gegen die Normale auf c nach  $\{\overline{1}00\}$  hin geneigt sichtbar.

Trimethylbernsteinsäureimid = 
$$\frac{(CH_3)_2 - C - CO}{CH_3 - CH - CO} NH$$
.

Schmelzpunkt: 121°. Spez. Gewicht: 1,146. Rhombisch.

Dargestellt nach "uwers"). Leider zeigten die kleinen farblosen aus Alkohol, Äthylacetat und Benzol sowie deren Mischungen erhaltenen Krystalle nur die einfache Kombination von einem rechtwinkligen Prisma mit der Basis, sodaß die Bestimmung des Axenverhältnisses unmöglich war. Die nach c prismatischen rechtwinkligen Säulchen löschen im Orthoskop auf den Prismenflächen vollständig gerade aus, auf der Basis jedoch bleiben sie gleich hell oder zeigen eine kaum merkbare Änderung der Lichtintensität beim Drehen des Objektes. Durch c (001) ist im Konoskop ein Inter-

<sup>4)</sup> K. Auwers, Ann. d. Chem. 4895, 285, 307.

ferenzbild sichtbar, das dem eines einaxigen Krystalls senkrecht zur optischen Axe geschliffen außerordentlich nahe kommt. Die Krystalle sind wahrscheinlich zweiaxig, der Winkel der optischen Axen sehr klein. Zwischen dem schwarzen Axenkreuz liegen einige weniger deutliche Balken. Bei der Prüfung auf den Charakter der Doppelbrechung — negativ — war die Erscheinung wiederum sehr nahe derjenigen eines optisch einaxigen Krystalls. Vielleicht sind die Krystalle aus mikroskopisch dünnen Lamellen parallel c {001} aufgebaut.

Spaltbarkeit nicht vorhanden. 1. Mittellinie c.

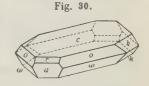
$$\label{eq:Tetramethylbernsteins} \textbf{Tetramethylbernsteins} \\ \textbf{aureimid} = \frac{(CH_3)_2 - C - CO}{(CH_3)_2 - C - CO} \\ NH^1).$$

Schmelzpunkt:  $187^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,185(3). V = 130,76. Monoklin prismatisch. a:b:c=4,6255:4:2,0679.

$$\beta = 92^{\circ} 8'; \ \chi = 5,4253; \ \psi = 3,4153; \ \omega = 7,0625.$$

Beobachtete Formen an Krystallen aus Äther:  $c \{001\}$ ,  $a \{100\}$ ,  $o \{111\}$ ,  $\omega$  (111), r(101), k(012) (Fig. 30). Krystalle aus Gasolin sind dünnadelig

nach der a-Axe mit den Formen  $c\{001\}$ ,  $k\{012\}$ . Den Endflächen ließen sich bestimmte Indices nicht zuschreiben. Krystalle aus Wasser oder einer Mischung von viel Aceton mit wenig Petroläther sind dünntafelig nach  $c\{004\}$ , teils mit c, a, k, selten r(rektangulärer Typ), teils Kombinationen von c, a,



k, r und  $m\{110\}$  (achtseitiger Typus). m war immer matt und gestattete keine genauen Messungen. Die Krystalle aus Wasser mit achtseitigem Umriß gleichen im Habitus außerordentlich jenen des Glutarsäureimids aus Äthylacetat (Fig. 33). Berechnet: Gemessen:

> a:c = (100):(001)\*870 52' a:r = (100):(101)\*37 21 a:o = (100):(111)60° 18' 60 40 a:k = (100):(012)88 34 88 26 c:k=(001):(012)45 56 45 55 r:k = (101):(012)63 454 63 42 r:o = (101):(111)\*51 264 33 74 o: k = (111): (012)33 44 c:o = (001):(111)66 39 66 41  $a':\omega = (\bar{1}00):(\bar{1}11)$ 64 43 61 45

34 311

34 33

 $\omega: k = (\bar{1}11): (012)$ 

<sup>4)</sup> Dargestellt nach K. Auwers u. J. A. Gardner, Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3622.

Berechnet: Gemessen:

$$\omega: c = (\overline{1}11) \cdot (001) = 68^{\circ} \ 33\frac{1}{2}' \quad 68^{\circ} \ 33'$$
 $\omega: \omega' = (\overline{1}11) \cdot (\overline{1}\overline{1}1) \quad 104 \quad 54 \quad 104 \quad 52$ 
 $\alpha': r' = (\overline{1}00) \cdot (\overline{1}01) \quad 38 \quad 59 \quad -$ 

Spaltbarkeit nicht vorhanden.

Optische Axenebene senkrecht b {010} im spitzen  $\beta$ .

$$\textbf{h-symm.D} \\ \textbf{imethyldiäthylbernsteinsäure} \\ \textbf{imid} = \\ \frac{CH_3 - C(C_2H_5) - CO}{CH_3 - C(C_2H_5) - CO} \\ NH^4). \\ \textbf{imethyldiathylbernsteins} \\ \textbf{imethylbernsteins} \\ \textbf{imethylbernsteins} \\ \textbf{imethylbernsteins$$

Schmelzpunkt: 98°. Spez. Gewicht: 1,189(9). V = 153,79.

Monoklin prismatisch. a:b:c = 0,5829:1:0,9773.

$$\beta = 91^{\circ} 32'; \ \chi = 3,7677; \ \psi = 6,4639; \ \omega = 6,3171.$$

Beobachtete Formen an Krystallen aus Äthylacetat: a {100}, q {011}, c {001}, b {010}, k {024},  $\omega$  {111} selten und schmal  $\varrho$  {101} (Fig. 31). Die etwas nach der krystallographischen a-Axe verlängerten, selten nach c {001}

Fig. 34.

tafeligen Krystalle zeigen vorherrschend ausgebildet  $q\{011\}$  und  $a\{100\}$ . An einigen Krystallen war noch  $o\{111\}$  äußerst schmal vorhanden; das Zeichen der Form ergab sich nur aus den Zonenbeziehungen.  $m\{110\}$  konnte an keinem Krystall beobachtet werden. Nach der b-Axe lang prismatisch mit q, a, c, b und groß  $\omega$  sind die Krystalle aus Äther + Petroläther. Aus Wasser in dem Intervall zwischen 45 und

20° erhaltene Krystalle sind kurze, nach a etwas verlängerte Säulen mit  $a\{100\}, \omega\{711\},$  schmalem  $b\{010\}$  und  $q\{011\}.$ 

	Berechnet:	Geme	ssen:
a:c = (100):(001)	$= 88^{\circ} 28'$	88	32'
a:q=(100):(011)		*88	54
a:k = (100):(021)	89 18	89	19
c:q = (001):(011)		*44	20
c:k = (001):(021)	62 54	63	0
$c : \omega = (001) : (\overline{1}11)$	63 47	63	42
$\omega$ : $\omega' = (\overline{1}11): (\overline{1}\overline{1}1)$	53 43	53	46
$\omega:q=(\overline{1}11):(011)$		*50	50
$\omega: k = (\overline{1}11): (021)$	53 12	52	56
$\omega:q'=(\overline{1}11):(0\overline{1}1)$	89 591	89	53
$c: \varrho = (001): (\overline{1}01)$	60 19	60	17
$\varrho: q = (\overline{1}01): (011)$	69 151	69	20 ca.

<sup>4)</sup> Darstellung siehe S. 12.

Ohne Spaltbarkeit.

Optische Axenebene senkrecht b (010) im spitzen Winkel  $\beta$  gelegen (halbiert diesen ungefähr). Durch q (011) ist eine optische Axe unter etwa 44° gegen das Lot auf diese Fläche nach (101) sichtbar.

$$\label{eq:Tetra attraction} \textbf{Tetra attraction} \\ \textbf{Tetra attraction} = \frac{(C_2H_5)_2-C-CO}{(C_2H_5)_2-C-CO} \\ \\ NH^4).$$

Schmelzpunkt: 96—97°. Spez. Gewicht: 1,166. V = 180,99. Triklin pinakoidal. a:b:c=0,8549:1:1,4893.

$$\alpha = 79^{\circ} \, 16'; \ \beta = 105^{\circ} \, 52'; \ \gamma = 86^{\circ} \, 55'.$$
  
 $\chi = 4,5559; \ \psi = 5,3290; \ \omega = 7,9365.$ 

Diese Substanz wurde aus Äthylacetat in zwei Krystalltypen erhalten. Häufig sind nach  $c\{001\}$  tafelige Krystalle mit  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$ ,

 $b\{010\},\ \varrho\{\overline{1}01\},\ \text{klein}\ \mu\{1\overline{1}0\},\ \text{selten}\ \text{und schmal}\ r\{101\}\ (\text{Fig. 32}).$  Die etwas selteneren Krystalle vom zweiten Typus sind tafelig nach  $a\{100\}$  mit  $a\{100\},\ c\{001\},\ q\{011\},\ b\{010\},\ x\{1\overline{2}1\}\ \text{sehr}$  klein, niemals mit  $\varrho\{\overline{1}01\}\ \text{und}\ r\{101\}.$  Krystalle aus Aceton + Gasolin sind kurz prismatisch nach der krystallographischen Axe a. Stets groß ausgebildet sind  $c\{001\},\ a\{100\},\ b\{010\},\ q\{011\},$ 

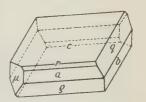


Fig. 32.

klein  $\mu$  {170}, sehr schmal oder fehlend r {104}. An keinem Krystall beobachtete ich  $\varrho$  {701}. Einige der Krystalle sind dicktafelig nach  $\varrho$ .

#### Berechnet: Gemessen:

a:c = (100):(001) =		*73° 13′
$a:b'=(100):(0\overline{1}0)$		*83 39
a:q = (100):(011)	85° 15′	85 21
c:b'=(001):(010)		*77 56
$b':\varrho = (0\overline{1}0):(\overline{1}01)$	89 24	89 26
$b': r = (0\overline{1}0): (101)$	79 39	79 46
$\mu: c = (1\overline{1}0): (001)$	$70 \ 15\frac{1}{2}$	70 7
$\mu:b'=(\overline{1}\overline{1}0):(\overline{0}\overline{1}0)$	46 22	46 21
$\mu: r = (1\overline{1}0): (101)$	39 57	39 59
$\mu:\varrho=(\overline{1}10):(\overline{1}01)$	53 48	53 19
c:q=(001):(011)		*63 29
c:r=(001):(101)	_	*47 40
$c: \varrho = (001): (\overline{1}01)$	72 53	72 54
q:r=(011):(101)	74 38	74 45
$q: \varrho = (011): (\overline{1}01)$	$79 \ 46\frac{1}{2}$	79 42

<sup>1)</sup> Darstellung siehe S. 14.

Berechnet: Gemessen:

$$a: x = (100): (1\overline{2}4) = 53^{\circ} 49'$$
 53° 43'  
 $c: x = (001): (1\overline{2}4)$  57 47½ 57 40  
 $b': x = (0\overline{1}0): (1\overline{2}4)$  33 45

Spaltbarkeit nicht vorhanden.

Auslöschungsschiefe auf c (004) etwa 36° gegen die Kante [100:101] und ungefähr parallel zur Kante [170:001].

$$\label{eq:Glutarsaureimid} \textbf{Glutarsaureimid} = \textit{CH}_2 \Big< \begin{matrix} \textit{CH}_2 - \textit{CO} \\ \textit{CH}_2 - \textit{CO} \end{matrix} \Big> \textit{NH}^{\text{1}} ).$$

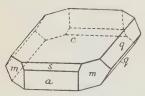
Schmelzpunkt:  $454,5^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 4,393. V = 84,42.

Monoklin prismatisch. a:b:c=0.9849:1:1.3772.

$$\beta = 102^{\circ} 17'; \ \chi = 3.8814; \ \psi = 3.9409; \ \omega = 5.4274.$$

Krystalle aus Athylacetat sind rektanguläre Tafeln mit c {001}, a {100}, m {110}, q {011} und s {201}.  $\omega$  { $\overline{1}$ 11} tritt nur ganz selten auf und ist

Fig. 33.



immer sehr schmal. Die Krystalle sind stets tafelig nach  $c\{001\}$  und nehmen bei vorherrschender Ausbildung von  $m\{110\}$  und  $a\{100\}$  acht-bzw. sechsseitigen Umriß an (Fig. 33). Dieselben Formen treten an Krystallen aus 96 proz. Alkohol auf. Die meisten Krystalle sind einfache Kombinationen von  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$  und untergeordnetem  $m\{110\}$ .

An zwei nach der b-Axe verlängerten Krystallen trat  $\omega$  {111} groß, die Prismenflächen m {110} ganz schmal auf. Nur ein nach b verlängerter Krystall zeigte s {201}. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle sind tafelig nach c {001} und zeigen c {001}, a {100}, q {011} und klein oder fehlend m {110}.

Berechnet: Gemessen:  $a:c=(100):(001)=77^{\circ}43'$ 770 43' a : m = (100) : (110)\*43 54 a : s = (100) : (201)17 59 18 2 a:q=(100):(011)82 421 82 44 m:c = (110):(001)\*81 11 m:s = (110):(201)46 44 46 46 m:q = (110):(011)49 364 49 30 q:c=(011):(001)\*53 23 q:s=(011):(201)72 30 72 30  $a': \rho = (\overline{1}00): (\overline{1}01)$ 39 49  $a':\omega = (\overline{1}00):(\overline{1}11)$ 54 204 54 154

<sup>1)</sup> Das Fräparat von Kahlbaum wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Darstellung siehe Bödtker, Dissertation, Leipzig 1891.

Berechnet: Gemessen:

$$\omega:\omega'=(\overline{1}11):(\overline{1}\overline{1}1)=82^{\circ}13'$$
 82° 18'  
 $m':\omega=(\overline{1}10):(\overline{1}11)$  28 58 28 50  
 $m':q=(\overline{1}10):(011)$  62 17 62 19

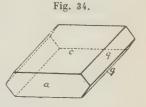
Spaltbarkeit vollkommen nach  $c\{001\}$ , undeutlich nach  $a\{100\}$ . Optische Axenebene senkrecht  $b\{010\}$  im spitzen  $\beta$ .

Citraconsäureimid = 
$$CH_3-C-CO \atop \parallel CH-CO \gt{NH}.$$

Schmelzpunkt:  $109-110^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,410. V = 78,72. Monoklin. b: c = 1:1,3454.  $\beta = 100^{\circ}0'$ .

Nach Gottlieb1) dargestelltes Citraconsäureimid gab nur aus heißem Wasser (in dem Intervall von 45-16°) brauchbare Krystalle. Beobachteie

Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$  und  $a\{011\}$  (Fig. 34). Die nach  $c\{001\}$  tafeligen Krystalle erlaubten nur die Berechnung des Verhältnisses b:c. Die aus anderen Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle waren unvollkommen und gestatteten keine irgendwie brauchbare Messung. Sie waren stets tafelig nach c (001) und ohne Randflächen, zeigten aber immer die vollkommene Spaltbarkeit nach a{100}.



Berechnet: Gemessen: a:c = (100):(001)\*80° 0' q:q'=(011):(017)\*75 20 a:q = (100):(011) 83° 55′ 83 40

Spaltbarkeit vollkommen nach  $a \{100\}$ .

Optische Axenebene  $b\{010\}$ . 2. Mittellinie fast senkrecht auf  $c\{001\}$ .

# Halogenimide.

Die Untersuchung der Halogenimide der Bernsteinsäure und der Tetramethylbernsteinsäure ergab interessante Beziehungen, die bei den Chlorund Bromverbindungen sich als solche der Isomorphie, bei den Jodderivaten als solche der Morphotropie erwiesen. Umwandlungsversuche waren nicht erfolgreich.

Succinchlorimid = 
$$\frac{CH_2-CO}{CH_2-CO} NCl.$$

Schmelzpunkt:  $148^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,650. V = 80,72. Rhombisch (bipyramidal?) a:b:c=0.8949:1:1.6308.  $\chi = 3,4096$ ;  $\psi = 3,8102$ ;  $\omega = 6,2134$ .

<sup>1)</sup> Gottlieb, Ann. d. Chem. 4854, 77, 275 und G. L. Ciamician e M. Dennstedt G. 4882, 12, 504.

Dargestellt nach G. Bender<sup>1</sup>). Brauchbare Krystalle nur aus Benzol in dem Intervall von 60—20° oder beim langsamen Verdunsten an der Luft. Aus Aceton, Äthylacetat oder Alkohol entstehen dieselben Krystalle

Fig. 35.

nur bei rascher Ausscheidung. Beim langsamen Verdunsten des Acetons oder Äthylacetats über Schwefelsäure krystallisiert Succinimid aus (Fig. 25). Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$  und  $q\{011\}$  (Fig. 35). Die Krystalle sind stets tafelig nach  $c\{001\}$ . Die Flächen der oberen

Pyramiden sind fast immer größer entwickelt als die der unteren, sodaß man aus der Krystallform auf eine Polarität der c-Axe schließen könnte. Bestäubungsversuche bestätigten diese Vermutung nicht. Deutlich asymmetrische Ätzfiguren konnten auf m {110} nicht erhalten werden. Auf c {001} mit Wasser, Aceton oder Äthylacetat hervorgebrachte Ätzfiguren sind deutlich anscheinend quadratische Vertiefungen, deren Seitenkanten parallel den Kanten von {001} nach {111} laufen.

				Bere	echnet:	Geme	ssen:
0	: o'	=	$(444):(44\overline{4}) =$	-	_	*440	28'
q	: q'	=	$(014):(01\overline{4})$	62°	521/	62	48
0	: o''	=	$(444): (\overline{4}44)$	-	_	*87	13
0	: o'''	=	(444): (444)	76	4.4	76	9
m	: m'		$(440): (4\overline{4}0)$	83	39	83	37

Bruch muschelig.
Optische Axenebene a {100}.

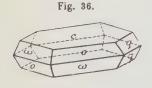
4. Mittellinie b.

Succinbromimid = 
$$\frac{CH_2-CO}{CH_2-CO} NBr$$
.

Schmelzpunkt:  $473-475^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 2,097(9). V = 84,70. Rhombisch bisphenoidisch. a:b:c = 0,8994:4:1,6360.

$$\chi = 3,4704$$
;  $\psi = 3,8588$ ;  $\omega = 6,3129$ .

Aus heißem Benzol zwischen 60 und 20° oder bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Krystalle des nach F. Lengfeld und J. Stieglitz<sup>2</sup>) dar-



gestellten Bernsteinsäurebromimids sind tafelig nach c {001}. Sie zeigen teils in sehr regelmäßiger, teils in nach einer Zwischenaxe verlängerter Ausbildung: c {001}, o {111},  $\omega$  {111}, q {011} (Fig. 36). Sehr selten tritt m {110} mit ganz schmalen Flächen auf. Aus Aceton

<sup>4)</sup> G. Bander, Ber. d. chem. Ges. 4886, 19, 2273.

<sup>2)</sup> F. Lengfeld u. J. Stieglitz, Amer. Journ. of Sc. 4893, 15, 245.

scheiden sich beim raschen Verdunsten Krystalle von bisphenoidischem Habitus aus (Fig. 37). Bald zeigen sie (111), bald (111) vorherrschend ausgebildet. Mit Aceton ließen sich auf c (001) Ätzfiguren (s. d. Fig.) er-

zeugen, die unzweifelhaft den Mangel jeder Symmetrie erkennen ließen, sodaß die Krystalle der rhombisch bisphenoidischen Klasse zuzurechnen sind.

Berechnet: Gemessen:  $o:o = (111): (111) = 76^{\circ} 29'$ 76° 34'  $o: o' = (111): (\overline{1}11)$ \*86 59  $o:o''=(111):(11\overline{1})$ \*44 28  $q:q'=(011):(01\overline{1})$  62 52\frac{1}{2} 62 48  $m: m' = (110): (1\overline{1}0)$  83 56 Bruch muschelig.

Optische Axenebene  $a\{100\}$ . 1. Mittellinie b.

Succinjodimid = 
$$\frac{CH_2-CO}{CH_2-CO}$$
 $>NJ$ .

Spez. Gewicht: 2,245. V = 100,16.

Ditetragonal bipyramidal. a:c=1:0,8733. Groth 1).

$$\chi = \psi = 4,8585$$
;  $\omega = 4,2430$ .

Da Groth und Traube<sup>2</sup>) das Succinjodimid bereits untersucht haben, jedoch das spez. Gewicht nach unbekannt war, habe ich die Substanz nach Bunge 1) dargestellt.

$$\textbf{Tetramethylbernsteinsäurechlorimid} \ = \frac{(CH_3)_2 - C - CO}{(CH_3)_2 - C - CO} NCl^3).$$

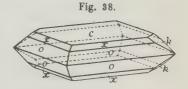
Schmelzpunkt:  $97-98^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 4,303. V = 145,49.

Rhombisch bipyramidal. a:b:c=0.9848:1:1.3912.

$$\chi = 4,6603$$
;  $\psi = 4,7323$ ;  $\omega = 6,5834$ .

Beobachtete Formen an Krystallen aus trockenem Benzol:  $c\{004\}$ ,

 $o\{111\}, k\{012\}, \text{ seltener } x\{112\} \text{ (Fig. 38)}.$ Aus trockenem Aceton, Athylacetat oder absolutem Alkohol erhielt ich stets Tetramethylbernsteinsäureimid in nach b verlängerten Krystallen mit den Formen, wie sie Fig. 30 zeigt.



<sup>1)</sup> Bunge (Kryst. Best. v. Groth), Ann. d. Chem., Suppl., 4870, 7, 448. Journ. soc. phys. chim. russe 4869, 1, 485.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 4894, 23, 578.

<sup>3)</sup> Darstellung siehe S. 5.

	Berechnet:	Gemessen:
$o: o' = (111): (1\overline{1}1):$		*77°35′
$o:o''=(111):(\overline{1}11)$	79° 1′	79 2
o:o'''=(111):(117)		*53 32
$x:x = (112):(1\overline{12})$	58 43	58 18
$x: x' = (112): (\overline{1}12)$	60 43	60 10
$x:x,=(112):(11\overline{2})$	89 30	89 24
$k:k = (012):(0\overline{1}2)$	$69\ 38\frac{1}{2}$	69 50
o: k = (111): (012)	$43 \ 19\frac{1}{2}$	43 — ca.
$m:m'=(110):(1\overline{1}0)$	89 7	-
c:r = (001):(101)	54 42	divisions.
c:k = (001):(011)	54 17	-

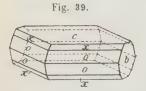
Bruch muschelig.

Optische Axenebene b {010}. 1. Mittellinie c. Durch c {001} ist das vollständige zweiaxige Interferenzbild sichtbar. Charakter der Doppelbrechung negativ. Scheinbarer Axenwinkel auf c {001}: für Hg-blau  $47^{\circ}53'$ , für Hg-gelb  $47^{\circ}29'$ .

Tetramethylbernsteinsäurebromimid = 
$$\frac{(CH_3)_2 - C - CO}{(CH_3)_2 - C - CO} NBr^4$$
.

Schmelzpunkt:  $146-148^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 4.578(0). V=147.88. Rhombisch (bipyramidal). a:b:c=0.9898:4:4.4650.  $\chi=4.6245;\;\psi=4.6720;\;\omega=6.8447$ .

Beim langsamen Verdunsten einer trockenen benzolischen Lösung von Tetramethylbernsteinsäurebromimid an der Luft scheiden sich große regel-



mäßig ausgebildete Krystalle von schwach gelber Farbe ab. Beobachtete Formen an den nach  $c\{001\}$  tafeligen Krystallen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{112\}$  (schmal) und  $b\{010\}$  (Fig. 39). An den Kanten, die von c und b gebildet werden, tritt an einigen Krystallen schmal  $k\{012\}$  auf. Die Reflexe von k waren sehr schlecht. Aus anderen

Lösungsmitteln erhält man unter Zersetzung des Bromimides stets gut meßbare, nach  $c\{001\}$  dünntafelige Krystalle von Tetramethylbernsteinsäureimid. (Siehe Fig. 30.)

	Berechnet:	Gemessen:
o:o'=(111):(111)	$= 78^{\circ} 43'$	78°46′
$o:o''=(111):(\overline{1}11)$		*79 41
$o:o'''=(111):(11\overline{1})$		*51 18
$x:x = (112):(1\overline{1}2)$	60 59	60 55
$x: x' = (442): (\overline{1}12)$	61 41	61 41

<sup>1)</sup> Darstellung siehe S. 5.

	Berechnet:	Gemessen:
$x: x, = (112): (11\overline{2})$	87° 41′	87°38′
$k:k = (012):(0\bar{1}2)$	72 27	71 — ca.
$m:m'=(110):(1\overline{1}0)$	89 25	
c:r = (001):(101)	55 57	_
c:k = (001):(011)	55 41	-

Spaltbarkeit fehlt.

Optische Axenebene a (100). 1. Mittellinie c. Charakter der Doppelbrechung negativ. Scheinbarer Axenwinkel durch e (004) in Luft: für Hg-blau 63° 22', für Hg-gelb 62° 45'.

Tetramethylbernsteinsäurejodimid = 
$$\frac{(CH_3)_2 - C - CO}{(CH_3)_2 - C - CO} NJ^1$$
).

Schmelzpunkt:  $180-195^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,816. V = 154,69.

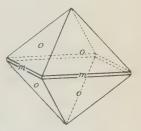
Rhombisch pyramidal. a:b:c = 4,1054:1:0,8502.

$$\chi = 6,0569; \ \psi = 5,4809; \ \omega = 4,6598.$$

An den aus Benzol erhaltenen Krystallen lassen sich zwei Typen unterscheiden: 1. Bipyramidale Krystalle mit o {111}, selten mit sehr schmalen Flächen von m {110}; häufig zeigen sie an einem Ende der c-Axe die Basis (001) gut ausgebildet, während (001) sehr klein ist oder auch fehlt (Fig. 40). 2. Pyramidale Krystalle mit den Formen o (111), sehr klein o'  $\{11\overline{1}\}$ , groß  $e(00\overline{1})$ , (001) nicht vorhanden. Zum Nachweis der Pyroelektrizität wurden die Krystalle auf 80-90° erhitzt und beim Abkühlen

bestäubt. An den Krystallen vom zweiten Typus sammelte sich das Mennigepulver längs der kurzen Diagonale der Fläche (001) an, besonders reichlich an den Enden. Die Enden der langen Diagonale von (001) waren mit Schwefelpulver besetzt. Die Mennige sammelte sich ferner zu beiden Seiten der vorderen und hinteren oberen Pyramidenkante an, der Schwefel an den Seitenkanten. Die Pulveransammlung am oberen Ende der c-Axe war geringer als an den Enden der

Fig. 40.



a- und b-Axe. An allen Krystallen vom ersten Typus trat dieselbe Erscheinung spiegelbildlich zu  $c\{004\}$  auch auf der unteren Hälfte auf. Die horizontalen Pyramidenkanten waren ziemlich frei von Pulver. Hiernach wäre zu vermuten, daß die b-Axe polar sei und die Krystalle als Zwillinge nach b (010) zu deuten wären. Mit dieser Auffassung steht jedoch nicht in Einklang die Ausbildung der bipyramidalen Krystalle, die wohl (004) nicht aber (004) zeigen. Der Verteilung des Bestäubungspulvers entsprechend scheint eine Polarität der c-Axe nicht vorzuliegen. Deutliche Ätzfiguren konnten nicht erhalten werden.

<sup>4)</sup> Darstellung siehe S. 6.

	Berechnet:	Gemessen:
o:o'=(111):(171)		*67°57′
$o:o''=(111):(\overline{1}11)$	60° 45'	60 37
$o:o'''=(111):(11\overline{1})$		*82 11
$m:m'=(110):(1\overline{1}0)$	95 43	

Bruch muschelig.

Eine genaue optische Untersuchung erlaubten die trüben Krystalle nicht.

### Anile.

Succinanil = 
$$C_6H_5 - N - \frac{CO - CH_2}{CO - CH_2}$$
1).

Schmelzpunkt:  $454-455^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,356. V = 129,75. Monoklin prismatisch. a:b:c=2,1125:1:2,3065.

$$\beta = 401^{\circ} 42'; \ \chi = 6,3407; \ \psi = 3,0015; \ \omega = 6,9225.$$

Aus trockenem Aceton erhaltene Krystalle sind Kombinationen der Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{111\}$ , seltener  $r\{101\}$  und

Fig. 41.

 $\varrho\{704\}$ . Sie sind ebenso wie Krystalle aus 96 proz. Alkohol oder Äthylacetat tafelig nach  $c\{004\}$  und in der Richtung der b-Axe verlängert (Fig. 44). Krystalle aus Wasser sind dünnadelig nach der b-Axe mit a, c und m.

	Berechnet:	Gemessen:
a:c = (100):(001)	- Annual of the same of the sa	*78°18'
a:m=(100):(110)		*64 12
m:c = (110):(001)	84° 56′	84 52
a:r=(100):(101)	37 6	37 12
a:o = (100):(111)	62 15 <del>1</del>	62 14
m:o = (110):(111)		*20 59
m: r = (110): (101)	69 41	69 36
$m:\omega = (110):(111)$	54 4	54 6
$m':\omega = (\overline{1}10):(\overline{1}11)$	22 221	22 18
$m': o = (\overline{1}10): (\overline{1}11)$	58 51	58 0
$a':\omega = (\overline{1}00):(\overline{1}11)$	70 81	70 15
$a': \varrho = (\overline{1}00): (\overline{1}01)$	47 46	47 48
r:o = (101):(111)	54 174	54 17
$r:\omega'=(101):(117)$	87 241	87 29
$\varrho : \omega = (101) : (111)$	$59 \ 38\frac{1}{2}$	59 41
$\varrho:o'=(\overline{1}01):(\overline{1}1\overline{1})$	87 0	87 30 ca.

<sup>4)</sup> Dargestellt nach Mentschutkin, Ann. d. Chem. 1872, 162, 166.

Spaltbarkeit nach a {100} vollkommen.

Optische Axenebene  $b\{010\}$ . Durch  $c\{001\}$  erscheint eine optische Axe unter einem Winkel von etwa 20° gegen die Normale auf c(001) nach (100) zu geneigt. Durch a (100) ist eine optische Axe unter etwa 8° gegen die Normale auf (100) nach (001) zu geneigt sichtbar.

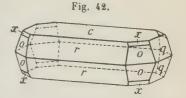
cis-symmetr. Dimethylbernsteinsäureanil = 
$$C_6H_5 \cdot N \langle CO-CH-CH_3 \rangle (CO-CH-CH_3) \rangle (CO-CH-CH_3)$$

Schmelzpunkt:  $146^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,253(3). V = 161,97.

Rhombisch bipyramidal. a:b:c=1,2568:1:2,6730.

$$\chi = 4,5743; \quad \psi = 3,6395; \quad \omega = 9,7288.$$

Beobachtete Formen an den teils nach der b-Axe prismatischen, teils nach  $c\{001\}$ tafeligen Krystallen aus Äthylacetat:  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}, q\{011\}, o\{111\}, meist sehr schmal$  $x\{112\}$ , selten  $s\{102\}$  und  $k\{012\}$  (Fig. 42).



	Berechnet:	Gemessen:
c:r = (001):(101) =		*64°49'
c:s = (001):(102)	46° 454'	46 44
c:q = (001):(011)	69 29	69 33
c:o = (001):(111)	73 44	73 44
c: x = (001): (112)		*59 39
r:o = (101):(111)	48 41	48 36
r: x = (101): (112)	45 281	45 25
r:q = (101):(011)	81 251	81 14
s: x = (102): (112)	42 281	42 35
s:o = (102):(111)	51 7	51 14
q:o == (011):(111)	36 42	36 45
$x: x' = (112): (\overline{1}12)$	65 0	65 36
k:c = (012):(001)	53 12	53 40
k: o = (012): (111)	39 40	39 50

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach  $c\{001\}$ .

Optische Axenebene  $b\{010\}$ . Durch  $c\{001\}$  ist die 2. Mittellinie normal zur Fläche sichtbar. Doppelbrechung positiv (schwach). Axenwinkel gemessen durch c (001) in Bromnaphtalin für Hg-gelb 124° 4', für Hg-blau 121° 48'.

<sup>4)</sup> Dargestellt nach Auwers, Ann. d. Chem. 4895, 285, 233.

Trans-symmetr. Dimethylbernsteinsäureanil =  $C_6H_5-N$   $CO-CH-CH_3$   $CO-CH-CH_3$   $CO-CH-CH_3$ 

Schmelzpunkt: 126—127°. Spez. Gewicht: 1,239. V = 163,84.

Monoklin prismatisch. a:b:c=4,3724:4:3,0810.

 $\beta = 116^{\circ} 17'; \ \chi = 4;8161; \ \psi = 3,5093; \ \omega = 10,812.$ 

Krystalle aus absolutem Alkohol sind tafelig nach  $c\{001\}$ , in der Richtung der b-Axe verlängert und zeigen die Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$  und  $q\{011\}$  (Fig. 43). An einem Krystall trat noch die Form  $\sigma\{102\}$  hinzu. Stets gut ausgebildet war  $a\{100\}$  und  $m\{110\}$ ; letztere Form

Fig. 43.

meist klein oder fehlend.  $c\{001\}$  und  $q\{011\}$  gaben verschwommene Reflexe. Krystalle aus Äthylacetat, Aceton oder Äther zeigen dieselben Formen, sind jedoch dünnadelig nach der b-Axe und zeigen schlecht entwickelte Endflächen.

	Berechnet:	Gemessen:
a:m=(100):(	110) = -	*50°54′
a:c = (100):(0	004) 63°43′	63 39
a:q = (100):(0	011) 81 20	81 14
c:q = (001):(0	011) —	*70 6
m:c=(110):(0	004) 73 47	73 35
m:q=(110):(0	011) —	*34 26
$m':q=(\overline{1}10):($	011) 50 36	50 25
$e: \sigma = (001): 0$	102) 63 27	64 40 ca.

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  vollkommen.

Optische Axenebene  $b\{010\}$ . 4. Mittellinie im stumpfen Winkel  $\beta$  etwa 30° gegen die c-Axe geneigt.

Asymmetr. Dimethylbernsteinsäureanil = 
$$C_6H_5 - N \frac{CO - C - (CH_3)_2}{CO - CH_2}$$
2).

Schmelzpunkt: 84—86°. Spez. Gewicht: 1,247(5). V = 162,73. Monoklin prismatisch. a:b:c=2,3885:1:4,1003.

$$\beta = 97^{\circ} 1'; \ \chi = 6,1103; \ \psi = 2,5583; \ \omega = 10,489.$$





Beobachtete Formen an Krystallen aus Petroläther + Aceton:  $e\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $s\{102\}$ ,  $o\{101\}$  und  $\omega\{111\}$ . In der Regel sind die Krystalle nach der b-Axe verlängert und tafelig nach  $e\{001\}$  (Fig. 44). Selten sind nach  $s\{102\}$  tafelige

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Auwers, Ann. d. Chem. 1895, 285, 230.

<sup>2)</sup> Dargestellt nach Auwers, Ann. d. Chem. 1899, 309, 330.

Krystalle. Aus Athylacetat, Alkohol oder Schwefelkohlenstoff erhaltene Krystalle sind dünnadelig nach der b-Axe mit schlecht entwickelten Endflächen.

		Berechnet:	Gemessen:
$\alpha$	: c = (100) : (001)	Management Management (Management Management	*82°59'
а	: s = (100) : (102)	*	*45 21
а	$: \pi = (100) : (101)$	28° 211'	
$\alpha$	$: \sigma = (\overline{1}00) : (\overline{1}02)$	53 26	53 29
$\alpha$	$: \varrho = (\overline{1}00) : (\overline{1}01)$	31 54	
0	$: o' = (111) : (\overline{1}1\overline{1})$	54 21 1	54 25
ω	$: \omega' = (11\overline{1}) : (\overline{1}11)$	49 33	49 37
c	: o = (001) : (111)		*74 40
c	$: \omega' = (001) : (\overline{1}11)$	79 501	79 47
$\alpha$	: o = (100) : (111)	66 18	66 19
a'	$: \omega' = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	69 91	69 10
8	: o = (102) : (111)	64 6	64 6
o	$: \omega' = (\overline{1}02) : (\overline{1}11)$	67 34	67 5

Spaltbarkeit vollkommen nach  $c\{001\}$ .

Optische Axenebene b {010}. Die 2. Mittellinie bildet im spitzen Winkel  $\beta$  etwa 30° mit der c-Axe. Eine optische Axe schließt im stumpfen Winkel  $\beta$  mit der c-Axe etwa 40° ein. An den nach s {102} tafeligen Krystallen ist durch s dieselbe optische Axe unter etwa 20° gegen die Normale auf s nach (001) zu geneigt sichtbar.

$$\label{eq:Trimethylbernsteins} {\rm Trimethylbernsteins \"{a}ureanil} = C_6 H_5 - N \frac{CO - C - (CH_3)_2}{CO - CH - CH_3} {\rm ^1}).$$

Schmelzpunkt:  $128-129^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,240. V=175,0. Rhombisch bipyramidal. a:b:c=1,6490:1:2,3204.

$$\chi = 5,8971$$
;  $\psi = 3,5762$ ;  $\omega = 8,2983$ .

Aus Alkohol, Äthyl- und Amylacetat, Aceton oder Schwefelkohlenstoff erhaltene Krystalle zeigen die Kombination der Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ . Sie sind teils tafelig nach  $e\{001\}$ , teils dickprismatisch nach der b-Axe (Fig. 45). Selten sind nach  $r\{101\}$  tafelige Krystalle.

Gemessen:

\*54°36'

\*62 28

65 8

Fig. 45.

$$c:r = (001):(101) = -$$
  
 $m:m' = (110):(110) -$   
 $m:r = (110):(101) -$ 

Spaltbarkeit nach c {001} vollkommen.

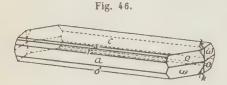
<sup>4)</sup> Dargestellt nach Auwers, Ann. d. Chem. 4895, 285, 234.

Optische Axenebene b {010}. 1. Mittellinie a. Durch r {101} ist eine optische Axe etwa  $24\frac{30}{4}$  gegen das Lot auf r {101} nach vorn gerichtet sichtbar. Scheinbare Axenwinkel durch r {101} in Bromnaphtalin: für Hg-blau 41° 30′; für Hg-gelb 41° 0′. Doppelbrechung negativ.

$$\textbf{Tetramethylbernsteins}\\ \textbf{aureanil} = C_6H_5 - N \frac{CO - C(CH_3)_2}{CO - C(CH_3)_2}^{1}).$$

Schmelzpunkt: 88°. Spez. Gewicht: 1,199(5). V = 192,58. Monoklin prismatisch. a:b:c=3,2444:1:6,3002.

$$\beta = 90^{\circ} \, 37'; \, \chi = 6.8525; \, \psi = 2.1122; \, \omega = 13.307.$$



Gewöhnliche Kombination der nach der b-Axe prismatischen, nach c {004} tafeligen Krystalle: c {004}, a {100}, r {101}, s {102},  $\sigma$  {102},  $\sigma$  {102},  $\sigma$  {101} und selten klein k {012} (Fig. 46). Beiderseits ausgebildete Krystalle selten.

Krystalle aus Petroläther sind dünnadelig nach der b-Axe mit a {100}, c {001}, r {101}, seltener s {102} und  $\sigma$  {702}; als Endflächen selten gut ausgebildet groß o {111}, untergeordnet  $\omega$  {711}.

	Berechnet:	Gemessen:
a:c = (100):(001) =		*89° 23′
$a \cdot r = (100) : (101)$		*27 7
a:s = (100):(102)	45° 31½'	45 32
$a':\pi = (\overline{1}00):(\overline{1}01)$	27 23	
$a':\sigma = (\overline{1}00):(\overline{1}02)$	46 10	46 5
a:o = (100):(111)	72 59	72 57
a:k = (100):(012)	89 49	89 55
$a':\omega = (\overline{1}00):(\overline{1}11)$	73 10	73 12
$\omega:\omega'=(\overline{1}11):(\overline{1}1\overline{1})$	38 6	38 4
c:o = (001):(111)	81 12	81 12
$c:\omega = (001):(\overline{1}11)$	84 33	84 36
c:k = (001):(012)	72 23	72 29
r:o = (101):(111)		*70 48
r:k = (101):(012)	84 54	81 54
s:o = (102):(111)	71 49	71 44
s:k = (102):(012)	77 24	77 27
$\sigma:\omega=(\overline{1}02):(\overline{1}11)$	72 1	72 2
$\sigma: k = (\overline{1}02): (012)$	77 311	77 34
o: k = (111): (012)	18 50	18 45
$\omega: k = (\overline{1}11): (012)$	19 1	19 2

<sup>1)</sup> Dargestellt nach K. Auwers u. J. A. Gardner, Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 3623.

Spaltbarkeit wenig vollkommen nach  $c\{001\}$ .

Zwillinge nach  $c\{001\}$  als Zwillingsebene; der eine Krystall ist um die Normale auf c (004) um 480° gedreht. Diese Zwillingsbildung wiederholt sich 3-4 mal, sodaß lamellar aufgebaute Krystalle entstehen.

Optische Axenebene senkrecht b (040). Die 4. Mittellinie bildet im stumpfen Winkel  $\beta$  etwa 14° mit der c-Axe. Durch s {102} erscheint sie unter etwa 30° gegen die Normale auf (402) nach (001) zu geneigt. Durch σ (702) ist sie etwa 60° gegen die Normale auf (702) nach (001) zu sichtbar.

### Symmetrisches Dimethyldiäthylbernsteinsäureanil

$$= C_6 H_5 - N \langle \begin{matrix} CO - (CH_3) C - C_2 H_5 \\ | & | \\ CO - (CH_3) C - C_2 H_5 \end{matrix} |_1 \rangle.$$

Schmelzpunkt: 55°. Spez. Gewicht: 1,181. V = 219,3.

Monoklin prismatisch. a:b:c = 1,2882:1:2,4242.

$$\beta = 93^{\circ} 17\frac{1}{2}'; \ \chi = 5,3178; \ \psi = 4,1280; \ \omega = 10,007.$$

Beobachtete Formen an den in der Richtung der c-Axe verlängerten Krystallen aus Petroläther: m (110),  $o\{411\}, \omega\{711\}, k\{012\}, klein q\{011\}, schmal r\{101\}$ und  $\varrho$  (101) oder fehlend, selten s (102) (Fig. 47).

Die Indices von s (102) ließen sich nur aus den Zonenbeziehungen ermitteln. ω (111) war in der Regel matt, o {111} immer glänzend. Krystalle aus Alkohol und Äthylacetat zeigen m, o, k, q, selten  $\omega$ , r und  $\varrho$ . Sie sind unregelmäßig ausgebildet, jedoch stets in der Richtung der c-Axe etwas verlängert.

m

Fig. 47.

		9		
			Berechnet:	Gemessen:
m	: m'	$= (110) : (\overline{1}10) =$	_	*750 44'
C	: q	= (001) : (011)		*67 33
m	: c	= (110):(001)	aginousies	*87 59
a	: c	=(100):(001)	86° 42 <u>1</u> ′	-
c	: r	= (001): (101)	59 28	59 39
c	: 8	== (001):(102)	41 42	
c	: k	== (001):(012)	$50 28\frac{1}{2}$	50 26
c	: Q	$== (001): (\overline{1}01)$	64 36	64 31
m	:0	= (410): (411)	17 52	17 38
m	: r	= (110) : (101)	56 55	56 55
m	:8	= (110) : (102)	64 161	-
m	: q	= (110): (011)	42 0	42 4
m	: k	= (110) : (012)	50 51	50 57
m'	: ω	$= (\overline{1}10) : (\overline{1}11)$	18 15	18 0

<sup>1)</sup> Darstellung siehe S. 43.

Berechnet: Gemessen: 
$$m': \varrho = (\overline{1}10): (\overline{1}01) = 57^{\circ} 25' 57^{\circ} 30'$$
  $m': q = (\overline{1}10): (011) 44 15\frac{1}{2} 44 22$   $m': k = (\overline{1}10): (012) 54 5 54 8$   $o: r = (111): (101) 47 58\frac{1}{2} 47 32$   $o: s = (111): (102) 50 23\frac{1}{2} o: q = (111): (011) 35 16 35 24$   $o: k = (111): (012) 37 52 \omega: \varrho = (\overline{1}11): (\overline{1}01) 49 19\frac{1}{2} 49 0 \text{ ca.}$   $\omega: q = (\overline{1}11): (011) 36 7\frac{1}{2} 36 0 \text{ ca.}$   $\omega: k = (\overline{1}11): (012) 40 17 r: q = (101): (011) 78 49 78 53$ 

Spaltbarkeit fehlt.

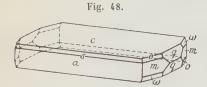
Die Auslöschungsrichtung auf (110) bildet  $27\frac{10}{2}$  gegen die Kante [110:170] nach oben.

$$\label{eq:Glutarsaureanil} \mathbf{Glutarsaureanil} = C_6 H_5 - N \langle \begin{matrix} CO - CH_2 \\ CO - CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2 \stackrel{\text{1}}{\sim} \rangle.$$

Schmelzpunkt:  $144-145^{\circ}$ . Spez. Gewicht: 1,304(5). V = 144,88. Monoklin prismatisch. a:b:c=2,4120:1:2,4318.

$$\beta = 97^{\circ} 37'; \ \chi = 7,0454; \ \psi = 2,9209; \ \omega = 7,1030.$$

Krystalle aus Aceton sind nach der b-Axe verlängert, nach c (001) tafelig und zeigen c (001), a (100), m (110), q (011), untergeordnet o (111) und  $\omega$  (111), selten s (201) (Fig. 48). Aus Äthylacetat erhaltene Krystalle



lassen zwei Typen unterscheiden: Nach  $c\{004\}$  tafelige Krystalle mit den Formen:  $c\{004\}$ ,  $a\{400\}$ ,  $m\{440\}$  und nach  $a\{400\}$  tafelige Krystalle mit  $a\{400\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $m\{440\}$ ,  $o\{444\}$ , seltener  $\omega\{\overline{1}14\}$  und  $q\{014\}$ .

				Bered	chnet:	Geme	ssen:
a	: c	=	(100):(001):	= <b>82</b> °	23'	820	26'
a	: m	=	(400):(440)	_	_	*67	18
c	: q	=	(001):(011)	_		*67	28
a	: σ	=	(100):(101)	40	59		
a'	: <i>Q</i>		(400):(401)	48	$32\frac{1}{2}$	_	_
a	: 8	=	(400):(204)	24	$45\frac{1}{2}$	25	0
a	: q	=	(100):(014)	87	5	87	4.4
a	: 0	=	(400): (444)	66	21	66	19
a'	: 0	=	$(\overline{1}00):(\overline{1}11)$	74	26	71	23

<sup>4)</sup> Dargestellt nach E. Bödtker, Dissertation, Leipzig 1894

	Berechnet:	Gemessen:
m:c = (110):(001)	<u></u>	*87° 4′
m:o=(110):(111)	20° 33′	20 34
m:q=(11.0):(011)	29 201	29 15
m:s=(110):(201)	69 29	69 35
$m':\omega = (\overline{1}10):(\overline{1}11)$	21 18	21 8
$m': q = (\overline{1}10): (011)$	$33 \ 38\frac{1}{2}$	33 0 ca.
$o:o'=(111):(\overline{1}1\overline{1})$	64 11	64 47
s:o=(201):(111)	59 20	59 43
s:q=(201):(011)	$78   9\frac{1}{2}$	78 44

Spaltbarkeit vollkommen nach a {400}.

Optische Axenebene b {010}. Die eine optische Axe fast parallel zur krystallographischen Axe a, die andere parallel zur Axe c. 1. Mittellinie im spitzen Winkel  $\beta$ . Axenwinkel nahe an 90°.

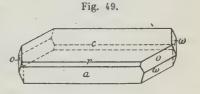
wurde bereits von Jenssen 1) an drei auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparaten untersucht. Das aus Citraconsäure und Anilin nach Gottlieb 2) dargestellte Citraconsäureanil hatte Jenssen nur in unvollkommenen Krystallen in Händen. Die von ihm gewählte Aufstellung der Krystalle habe ich auf Grund der Ausbildung meiner Krystalle geändert. Die von Jenssen mit  $e\{001\}$ ,  $x\{\overline{1}04\}$ ,  $\gamma\{\overline{2}04\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$  bezeichneten Formen entsprechen der Reihe nach  $a\{100\}$ ,  $r\{104\}$ ,  $e\{004\}$ ,  $a\{111\}$  meiner Krystalle.

Schmelzpunkt: 98° (Gottlieb<sup>2</sup>). Spez. Gewicht: 1,283. V = 145,75. Monoklin prismatisch. a:b:c=2,7652:1:2,8700.

$$\beta = 99^{\circ} 36'$$
.  $\chi = 7,3300$ .  $\psi = 2,6508$ ;  $\omega = 7,6077$ .

Die aus Gasolin in dem Intervall zwischen 35 und 18° erhaltenen Nadeln sind Kombinationen der Formen  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $o\{111\}$  und  $\omega\{111\}$ ;

selten r {101}, welches nur an dickeren Krystallen brauchbare Messungen gibt (Fig. 49). Sehr selten ist die Form  $\varrho$  {101}; ihre Flächen geben jedoch gute Reflexe. Die Krystalle sind in der Richtung der c-Axe verlängert und tafelig nach c {001}. Bei gewöhnlicher Temperatur scheiden



sich aus Gasolin sehr dünne Nadeln ab, die nur für die Flächen der Zone [100:111] und der Zone [001:111] bzw. [001:111] gute Messungen geben.

<sup>4)</sup> Jenssen, Ber. d. d chem. Ges. 4890, 23, 2980. I. Erhalten durch Erhitzen von  $\beta$ -Anilidobrenzweinsäure; II. Erhalten durch Erhitzen von Citraconsäure und Anilin; III. Erhalten durch Erhitzen von Pseudoitaconsäure.

<sup>2)</sup> Dargestellt nach Gottlieb, Ann. d. Chem. 4854, 77, 277.

				Jenssen
F	Berechnet:	Gemessen:		Berechnet: Gemessen:
a:c = (100):(001) =	. —	*80°24′	(001):(201)	- \begin{cases} \ *80°45' (I \ 80 42 (II \ 80 24 (III \end{cases})
, , , , ,				80 24 (III
a:r = (100):(101)		*39 18	(001):(101)	39°38′ 39 22
$a:o = \{(100):(111)$		*68 6		
a:m=(100):(110)	690511			
c:o = (001):(111)	68 42	68 36		
o:r=(111):(101)	61 11	64 43		
				(* 48 28 (I
$a': \varrho = (\overline{1}00): (\overline{1}01)$	48 32	48 38	(100):(001)	— { 48 25 (II
				48 34 (111
$a':\omega = (\overline{1}00):(\overline{1}11)$	73 47	74 0	(440):(004)	74 42 74 43
$\omega : c = (\overline{1}11) : (001)$	78 38	74 33	(110):(201)	- *73 46
$\omega : \varrho = (\bar{1}11) : (\bar{1}01)$	65 4	65 5	(440):(400)	65 4 65 6
$r:\omega'=(101):(11\overline{4})$	$89  5\frac{1}{2}$	89 0 ca.	(101):(110)	89 10 88 56
$o : \varrho' = (111):(10\overline{1})$	88 57	89 0 ca.		
$c':\varrho'=(00\overline{1}):(10\overline{1})$	54 4	51 6	(100):(201)	<b>—</b> 51 17

Ohne Spaltbarkeit.

Optische Axenebene b {010}. Durch c {001} eine optische Axe stark nach rückwärts geneigt sichtbar. 1. Mittellinie nahezu senkrecht  $\varrho$  {101}.

Häufig Zwillinge nach  $e\{004\}$  als Zwillingsebene; der eine Krystall ist ist um die Normale auf e(004) um  $180^{\circ}$  gedreht.

### Zusammenfassung.

Die ringförmigen Verbindungen in der Bernsteinsäurereihe zeigen eine größere krystallographische Verwandtschaft untereinander als die entsprechenden offenen Verbindungen. Weitgehende Analogie zeigen nur transsymmetrische Dimethylbernsteinsäure und n-symmetrische Dimethyldiäthylbernsteinsäure, eine Ähnlichkeit, für welche allerdings die Bezeichnung Isomorphie nicht angewendet werden darf. Bei der so nahen chemischen Verwandtschaft der Anhydride mit den Imiden erwartet man eine große krystallographische Übereinstimmung. Nur in einem Falle — beim Anhydrid und Imid der n-symmetrischen Dimethyldiäthylbernsteinsäure — kann man von Isomorphie im engsten Sinne sprechen.

Die morphotropische Wirkung des Eintritts der  $CH_3$ -Gruppe in den cyklischen Verbindungen ist eine weit geringere als bei den entsprechenden Dicarbonsäuren.

Die Halogenimide der Bernsteinsäure und der Tetramethylbernsteinsäure stehen untereinander in sehr naher Beziehung, die bei den Chlorund Bromverbindungen sich als solche der Isomorphie, bei den Jodverbindungen als solche der Morphotropie erwies. Eine krystallographische Verwandtschaft mit den Imiden ist unverkennbar vorhanden.

Eine Gruppe ganz eigener Art bilden die Anile der Bernsteinsäure und ihrer Homologen, sowie der Citracon- und Glutarsäure. Da a- und c-Axen sind groß, die Krystalle in der Richtung der b-Axe stark verlängert.

Vorliegende Arbeit wurde teils im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München, teils im Laboratorium des mineralogischen Instituts der Universität zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Professor Dr. Paul Ritter v. Groth und Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, unter deren liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

### XXIII. Auszüge.

1. E. Tacconi (in Sassari): Die Kalksteine und die Calciphyri von Candoglia im Tocetal (Atti Società Italiana di Scienze Naturali in Milano 1911, 50, 55-93).

In der vorliegenden ausführlichen Abhandlung beschreibt Verf. sehr sorgfältig die Kalksteine, die Calciphyri und die Hornfelse von Candoglia, sowie die anliegenden Gesteine. Die Arbeit enthält auch zahlreiche krystallographische und optische Angaben über einige der in den genannten Gesteinen enthaltenen Mineralien, über welche wir hier referieren werden.

Celsian (diese Zeitschr. 43, 424). An einem sehr kleinen Krystall hat Verf. die krystallographische Identität seines Paracelsian mit dem Celsian festgestellt. Beobachtete Formen: {004}, {010}, {110}, {310}, {100}, {101}. Die gemessenen Winkel stimmen ziemlich gut mit den von Strandmark berechneten überein. Der Celsian ist sehr verbreitet.

Die Fassaitkrystalle zeigen einen grünen Rand, welcher von einem ägirinartigen Pyroxen gebildet ist: dieser Pyroxen ist auch poikilitisch im Fassait enthalten. Nach Verf. war bis jetzt das Vorkommen eines ägirinartigen Pyroxens in einem metamorphosierten Kalkstein nicht beobachtet worden. Die optischen Eigenschaften der zwei Pyroxene sind folgende:

Fassait  $c:\gamma=35^{\rm o}$  auf (110), 44° 45′ auf (010). Optisch positiv; Axenwinkel 58—60°: starker Dispersion  $\varrho>v$ .

Grüner Pyroxen.  $c: \gamma = 48^{\circ}$  auf (110),  $58^{\circ}$  30' auf (010). Optisch positiv: Axenwinkel etwas größer als bei dem Fassait. Dispersion  $\varrho > v$ . Brechungsvermögen und Doppelbrechung höher als im Fassait. Deutlicher Pleochroismus  $\gamma =$  intensiv grasgrün;  $\beta =$  olivengrünlichgelb;  $\alpha =$  olivengrün.

Pyrit. Außer den von Boeris beobachteten Formen  $\{210\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{141\}$  hat Verf. auch  $\{110\}$  und ein unbestimmbares Dyakisdodekaëder gefunden. Der Verf. hat weiße Adern eines Gesteins mit pegmatitähnlichem Aussehen beobachtet, welches auf Grund seiner mineralogischen Zusammensetzung als ein Syenitpegmatit betrachtet werden kann. Sie enthalten ein veilchenblaues Mineral mit hohem Brechungsvermögen und schwacher, negativer Doppelbrechung.  $2V_a = 60 - 80^\circ$ : Dispersion  $v > \varrho$ . Eine Analyse ergab:  $SiO_2$  41,60  $Fe_2O_3$  14,23  $Al_2O_3$  20,11 MnO Ar. CaO 20,16 MgO 1,58  $H_2O$  1,94 Sa. 99,62. Die Zusammensetzung ist also jene eines Epidot: auf Grund der optischen Eigenschaften glaubt aber Verf., daß es sich um einen eisenhaltigen Klinozoisit handelt. Dieses Mineral kommt immer mit pistaziengrünem Epidot zusammen vor. An einem

Zirkonkryställchen desselben Gesteins bestimmte Verf. die Formen (100), (110), (111), (311), (101). In der Feldspatmasse des Gesteins sind selbst 2 cm große Titanitkrystalle zerstreut, welche die Kombination (100), (101), (111) zeigen.

Ref.: F. Zambonini.

2. E. Aguilar (in Neapel): Der Metavoltin unter den Sublimationsprodukten der Solfatara von Pozzuoli (Bollettino Società Naturalisti di Napoli 1911, 25, 28—30).

Im Jahre 1903 hat Verf. beobachtet, daß die goldgelben Blättchen, welche Bellini in der Grotta dello Zolfo bei Miseno gefunden hatte, auch unter den Fumarolenprodukten der Solfatara von Pozzuoli zu finden sind. Ref. hat gezeigt (diese Zeitschr. 46, 400), daß das Mineral von Miseno Metavoltin ist, und Verf. zeigt nun, daß die Blättchen der Solfatara dieselben Eigenschaften besitzen. Schon A. Scacchi hatte dieses Mineral beschrieben, aber als Coquimbit betrachtet.

Der Metavoltin kommt in zahlreichen Grotten in der östlichen Wand der Solfatara, zusammen mit Alaun, Keramohalit, Coquimbit vor. In einer Grotte des nordöstlichen Teiles der Solfatara fand Verf. als Seltenheit größere Blättchen des Metavoltin.

Ref.: F. Zambonini.

3. A. Pelloux (in Bordighera): Beiträge zur Beschreibung des sardinischen Anglesit. I. Anglesit von Monte Scorra, Masua und S. Giovanni d'Iglesias (Annali del Museo Civico de Storia Naturale di Genova 1911 (3<sup>a</sup>) 5, 149—155).

Anglesit von Monte Scorra. Die Krystalle bekleiden die Drusen im dichten Bleiglanz und sie sind manchmal durch kleine Bleiglanzkrystalle  $\{100\}$   $\{111\}$  oder durch undeutliche, jüngere Anglesitkrystalle bedeckt. Beobachtete Formen:  $b\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $a\{010\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $l\{104\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $r\{112\}$ ,  $a\{111\}$ ,  $a\{332\}^{**}$ ,  $r\{221\}$ ,  $p\{324\}$ ,  $p\{122\}$ ,  $\mu\{124\}$ ,  $o\{34\overline{2}\}$ . Neu ist  $\{332\}$ , welche an zwei Krystallen mit schwachen Flächen beobachtet wurde:

(001): (332) = 72°22' gemessen 72°17½' berechnet (auf Grund des Axenverhältnisses Kokscharow's)

Verf. unterscheidet vier Ausbildungen, je nachdem die Krystalle nach der c- oder der b-Axe prismatisch ausgebildet, bipyramidal mit {122} vorherrschend oder nach {100} tafelförmig sind.

Anglesit von Masua. Die Anglesitkrystalle sind von Schwefel- und Cerussitkrystallen begleitet und häufig durch erdigen Limonit bedeckt. Beobachtete Formen: bcmdoxy und  $G\{108\}$ . Die Krystalle sind bipyramidal oder nach  $\{100\}$  tafelförmig.

Anglesit von S. Giovanni. Die Anglesitkrystalle sind fast immer durch Quarzkrystalle begleitet. Beobachtete Formen:  $c \ m \ o \ z \ \tau \ p \ y$ . Die Krystalle sind nach der c-Axe prismatisch. Ref.: F. Zambonini.

4. R. Panebianco (in Padua): Der Isogonismus (Rivista di Miner. e Crist. ital. 1911, 40, 1-33).

Der Verf. bemerkt, daß man sehr häufig auf Grund des Isogonismus Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform aufstellt, welche dagegen ganz zufällig sind. Als Beispiel der zufälligen Übereinstimmung der krystallographischen Konstanten ganz verschiedener Substanzen hat

Verf. die Axenverhältnisse der tetragonalen Substanzen zusammengestellt, welche in der chemischen Krystallographie Groth's berücksichtigt sind. Verf. findet, daß der Isogonismus bei den triklinen Substanzen ein Anzeichen von Isomorphismus ist, während dagegen ihre Wichtigkeit mit der Zahl der krystallogra-

phischen Konstanten abnimmt.

Verf. bemerkt auch, daß das Hauy'sche Gesetz (sogenanntes Gesetz der rationalen Verhältnisse) häufig sehr unrichtig ausgesprochen ist: so werden manchmal  $a,\ b,\ c,$  oder  $ma,\ nb,\ pc$  als rational betrachtet, und fast nie wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Indices klein sein müssen. Diese und ähnliche Fehler finden sich auch in sehr verbreiteten Lehrbüchern, sodaß die Lektüre der Abhandlung Panebianco's, welcher vieles präzisiert, sehr zu empfehlen ist.

Ref.: F. Zambonini.

5. R. Panebianco (in Padua): Schlußfolgerungen, welche dem Theorem Le Chatelier's widersprechen (Rivista di min. e crist. ital. 1911, 40, 35-37).

Verf. bemerkt, daß einige der Schlußfolgerungen, welche G. Spezia aus seinen bekannten Versuchen hergeleitet hat, nicht stichhaltig sind, weil sie mit dem Theorem von Le Chatelier und selbst mit der Thermodynamik in Widerspruch stehen.

Ref.: F. Zambonini.

6. L. Colomba (in Sassari): Einige Versuche über die Struktur des Leucit (Rivista di min. e crist. ital. 1911, 40, 38—46).

Vor einigen Jahren hat Verf. (diese Zeitschr. 42, 85) auf einige Tatsachen hingewiesen, welche wahrscheinlich machen, daß die Abkühlungsbedingungen der Leucitkrystalle auf die optischen Eigenschaften und auf die Struktur dieses Minerals einen bedeutenden Einfluß ausüben.

Der Verf. hat nun beobachtet, daß die Erhitzung und die sukzessive, schnelle Abkühlung in den Krystallen mit Sektorenteilung keine Veränderung bedingt, während die Krystalle mit Lamellarstruktur starke Veränderungen erlitten und allmählich in den Typus mit Sektorenteilung übergehen. Diese Erscheinung tritt besonders klar an einem Leucitkrystall von Frascati hervor. Weitere Mitteilungen werden folgen.

Verf. teilt auch mit, daß ein allseitiger Druck von 6000 Atmosphären keine Veränderung in der Struktur einiger Leucitschnitte bewirkt, sodaß die Bildung neuer Blättchen, welche Mügge beobachtet, wirklich nur durch einseitigen Druck verursacht werden kann.

Ref.: F. Zambonini.

7. A. Brunner (in Innsbruck): Vorkommen von Sulfaten in den Phylliten, in der Nähe des Sonnenburgtunnels (Brennerbahn) (Rivista di min. e crist. ital. 1911, 40, 47—78).

Auf den Wänden der Gesteine, zwischen den zwei Tunneln der Brennerbahn, welche unter den Namen von Berg Isel und Sonnenburg bekannt sind, hat Verf. pulverige Substanzen gefunden, welche meist gelb, nur einmal weiß sind. Dem ersten, gelben Typus ähnliche Bildungen hat Prof. Cathrein zwischen Badia und Bruneck, sowie bei Gries und bei Sterzing beobachtet. Verf. hat sie auch in der Nähe von Trostburg und in den Phylliten des Fersinatales gefunden. In der Umgegend von Serso (Pergine) fand Verf. Krusten, welche aus Eisensulfat mit wenig Mg und Al bestanden.

Die Analysen des häufigsten Typus ergaben:

	$SO_3$	$H_2O$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO	MgO	CaO	$Na_2O$	$K_2O$	$SiO_2$	Summe
	33,54	39,11	7,23	5,24	2,02	1,23	4,76	n. best.	n. best.	n. best.	93,07
	37,11	37,33	5,12	6,05	1,16	8,72	2,94	>>	»	» ·	98,30
	37,34	36,12	12,47	7,82	4,47	2,22	1,38	>	>>	»	98,52
	38,45	n.best.	9,94	9,34	1,37	10,02	3,06	>	>	*	
a)	38,52	36,30	7,22	8,34	1,64	3,43	3,21	>	>	>	401,49
a'	38,99	36,71	7,10	7,14	1,10	3,13	2,21	1,03	0,64	2,03	102,05
	38,33	n.best.	4,60	5,13	2,72	12,94	2,03	n. best.	n. best.	n. best.	
	39,44	>	12,11	6,91	3,78	1,43	2,38	>	>>	>	Management
	39,58	33,12	11,95	6,12	3,06		2,01		1,24		99,69
	37,12	n. best.	44,25	4,24	2,74	3,74	2,27	n. best.	n. best.	n. best.	
	38,32	>	10,07	7,72	2,12	4,21	2,37	>	>	>>	
	37,89	34,90	10,20	6,90	2,24	5,23	2,34	>	>	>	99,64
	a) u	a'	enthalt	en 2.8	6. bz	w. 2.03	% C	uO.			

Am zweiten Typus fand Verf .:

MgO	$SO_3$ .	$Na_2O$	$K_2O$	$H_2O$	$SiO_2$	Summe
16,61	38,23			37,44		
16,11				38,96		
16,96	37,13	0,80	4,44	38,15	2,04	99,49
16,89	37,01	0,92	4,12	3.8,23	1,96	99,15

Die Krusten des ersten Typus bestehen, wie es Verf. aus den mikroskopischen Beobachtungen und aus Krystallisationsversuchen schließt, aus Halotrichit, unbestimmbaren Sulfaten, verändertem Epsomit, Gyps und gelartigem  $SiO_2$ . Der zweite Typus stellt einen verwitterten Epsomit dar, welcher mit verschiedenen Sulfaten gemischt ist. Die unbestimmten Sulfate sind wahrscheinlich als Pikromerit und Aphtitalit zu betrachten.

Die Phyllite, auf welchen die beschriebenen Sulfate liegen, enthalten Eisenkies und andere Sulfide, aus welchen die Schwefelsäure herrührt, welche das Gestein zersetzte und die Bildung der Sulfate verursachte.

Ref.: F. Zambonini.

## 8. H. Panebianco (in Lodi): Breunnerit in einem Effusivgestein der Euganeen (Rivista di min. e crist. ital. 1911, 40, 79-84).

In der Nähe von Castelnuovo di Teolo befindet sich ein Amphibolandesit, welcher zahlreiche Knoten eines spätigen Calcit enthält, welche die Größe eines Taubeneies erreichen. Zwischen dem Calcit und dem Gestein hat der Verf. eine dünne Kruste beobachtet, welche aus konzentrischen Schichten besteht und sich als Breunerit erwies.

Der Vers. ist der Meinung, daß der Breunerit aus der Hornblende des Gesteins herrührt, und daß die Umwandlung der Hornblende in Augit und Breunerit mit Volumzunahme stattfindet, sodaß sie vom Druck nicht begünstigt ist. Eine Lösung von Calciumbicarbonat bedingt die Umwandlung

Ref.: F. Zambonini.

9. E. Tacconi (in Sassari): Künstlicher Eisenrhodonit in den Schlacken von Porto Ferrajo (Insel Elba) (Rassegna Mineraria, Metallurgia e Chimica 1911, 34, No. 9).

In den Bessemerschlacken von Porto Ferrajo hat Verf. gut begrenzte Krystalle von dunkler Kolophonium-, ins Braune fallender Farbe gefunden, deren Analyse

folgende Resultate ergab:

$$SiO_2$$
 43,32  
 $MnO$  32,30  
 $FeO$  22,44  
 $Al_2O_3$  4,76  
99,79

Diese Zahlen führen zur Formel  $(Mn, Fe)SiO_3$  eines Eisenrhodonit. Merkwürdig ist das vollständige Fehlen des Ca und Mg. Die Krystalle zeigen zweierlei Habitus. Einige sind nach  $\{004\}$  blätterig, sehr flächenarm und für genaue Messungen ungeeignet: sie kommen an der Oberfläche der Schlacke vor und messen selbst 2 cm. Die anderen Krystalle, welche sich besonders in den oberflächlichen Schichten unterstehenden Drusen befinden, sind von prismatischem Habitus und übersteigen nur wenig 4 mm Länge. Beide Krystallarten sind triklin. Beobachtete Formen:  $\{400\}$ ,  $\{410\}$ ,  $\{040\}$ ,  $\{4\bar{4}0\}$ ,  $\{004\}$ ,  $\{224\}$ ,  $\{\bar{2}24\}$ . Aus den Winkeln  $(400)(010) = 94^{\circ}24'30''$ ,  $(400):(004) = 72^{\circ}34'3''$ ,  $(010):(004) = 78^{\circ}37'45''$ ,  $(100):(140) = 48^{\circ}34'45''$ ,  $(001):(221) = 43^{\circ}16'30''$  berechnet Verf. das Axenverhältnis:

$$a:b:c=1,07285:1:0,62127$$
  
 $\alpha=103^{\circ}18'$   $\beta=108^{\circ}44'8''$   $\gamma=81^{\circ}39'16''$ ,

welches jenem des natürlichen Rhodonit sehr nahe steht.

Spaltbarkeit nach  $\{410\}$ , weniger deutlich nach  $\{4\overline{1}0\}$ . Der Pleochroismus ist schwach in den braunen Farben. Brechungsvermögen hoch, nahezu gleich 4,739. Auf (004) bildet eine Auslöschungsrichtung einen Winkel von  $50^{\circ}$  mit der Kante [004:110] und einen solchen von  $38^{\circ}30'$  mit der Kante  $[004:1\overline{1}0]$ . Auf Spaltblättchen nach (110) fand Verf.  $c:\gamma=21^{\circ}-24^{\circ}$ . Doppelbrechung nicht sehr stark, positiv. Härte 6.

10. E. Grill (in Florenz): Krystallographische Beobachtungen am Eisenglanz der Insel Elba (Pubblicazioni del R. Istituto di Studi Superiori etc. in Firenze. Sezione di Scienze Fis. e Nat. N. 34, 1911, 23 Seiten).

Verf. hat die Eisenglanzkrystalle der reichhaltigen mineralogischen Sammlung der Instituto Superiore in Florenz gemessen und folgende 44 Formen beobachtet: \*{14.8.8}, {244}, {314}, {441}, {514}, \*\*{19.4.4}, {100}, {377}, \*\*{11.7.4}, {332}, \*{334}, \*\*{444}, {110}, \*\*{15.55.7}, \*\*{557}, {447}, {227}, \*\*{41.41.8}, {417}, {223}, \*\*{43.4.7}, \*\*{10.4.7}, \*\*{25.3.3}, {617}, \*\*{17.3.3}, {517}, \*\*{24.5.5}, \*\*{92\$}, \*\*{11.3.3}, \*\*{72\$}, \*{217}, \*\*{11.7.7}, \*{537}, \*\*{13.5.4}, \*{33.8.4}, \*\*{29.5.73} \*\*{13.4.5}, \*\*{34.4.5}, \*\*{210}, {317}, {715}, {107}, {277}, {377}, {107},

Die Elbaner Krystalle sind nicht flächenreich: meistens zeigen sie nur fünf Formen, selten 9 oder 40. Die häufigste Kombination besteht aus den Formen {400}, {34\overline{7}}, {244}, {332}, {54\overline{7}}: die vorherrschenden Formen sind {400}, {34\overline{7}} oder {21\overline{7}}, und man erhält Krystalle mit rhomboëdrischem, bipyramidalem oder linsenförmigem Habitus. An zehn Krystallen hat Verf. 42 mal die Kante (34\overline{7}): (43\overline{7}) gemessen; die erhaltenen Werte schwanken zwischen 54°57′58" und 54°52′52": Mittelwert 54°55′34". Aus diesem Wert folgt (400): (040) = 93°50′24", während die besten gefundenen Werte für diesen Winkel einen Mittelwert von 94°3' liefern. Der oben angegebene Winkel (34\overline{7}): (43\overline{7}) hat Verf. als Fundamentalwinkel für seine Rechnungen angenommen.

Für die neuen Formen gibt Verf. folgende Winkel:

rur die neden r	ormen amt A	eri. ioigend	e winker.			
Kante:	Grenze der	Messungen:	. Mi	ttel:	Bere	chnet:
(11.8.8):(100)	46° 30'	47° (Anleges	gonsm.) 46	° 45'	46°	36'
(49.4.4): (400)	3 54	4 5'	4	0	4	8
$(44.\overline{4}.\overline{4}):(400)$			25	8	25	15
(441): (311)	38 21	38 57	38	39	38	43
(441): (400)			48	25	47	48
$(15.15.\overline{1}):(00\overline{1})$	_		81	37	84	37
$(45.45.\overline{4}):(44\overline{4})$	. —		34	13	34	23
(551): (411)	26 0	26 18	26	9	25	58
$(44.44.\overline{8}):(44\overline{4})$	7 2	7 37	7	19	7	13
$(43.4.\overline{4}):(400)$	6 10	6 27	6	19	6	24
$(10.1.\overline{1}):(100)$	8 18 —	8 32	8	23	8	19
$(25.3.\overline{3}):(400)$			9	53	9	56
(25.3.3): (347)	******		45	59	16	0
$(17.3.\overline{3}):(100)$	-		14	28	14	27
$(24.5.\overline{5}):(100)$	16 48	16 52	16	50	16	55
$(92\overline{2}):(100)$			17	53	4.7	59
$(44.3.\overline{3}):(400)$	21 25		21	41	21	43
$(72\overline{2}):(100)$	22 16	22 52	22	39	22	39
(211): (311)			10	2	10	4
$(11.7.\overline{7}):(100)$	42 53		42	53	42	54
$(44.7.\overline{7}):(44\overline{4})$	12 18		12	38	12	33
$(53\overline{4}):(34\overline{4})$	14 19	14 24	14	22	14	19
$(43.5.\overline{4}):(400)$	-		27	6	27	4
$(43.5.\overline{4}):(34\overline{4})$			2	42	2	38
$(29.5.\overline{1}\overline{3}):(100)$	25 40	25 42	25	4.4	25	43
$(29.5.\overline{13}):(51\overline{1})$	12 10	2 18	12	1.4	12	6
$(34.4.\overline{5}):(100)$	8 15 —	8 47	8	3 1	8	33
$(13.1.\overline{5}):(100)$	21 10 5	24 45	21	43	21	14
$(33.8.1):(31\overline{1})$	19 32	19 41	19	37	19	54
			Ref.:	F. Zam	bon	ini.

11. U. Panichi (in Sessa Aurunca): Muthmann'scher Schwefel, auf der Insel Vulcano beobachtet (Flugblatt Reggio Calabria 1911).

Im Inneren des Kraters von Vulcano fand Verf. einen kleinen, grünlichgelben, durchsichtigen Überzug mit Perlmutterglanz, welcher aus bandförmigen Krystallen besteht. Nach Verf. gehören sie der  $\gamma$ -Schwefelmodifikation an. Sie sind nach  $\{010\}$  tafelförmig und durch die Tracen der Flächen (400), (404), (004) begrenzt. Eine Auslöschungsrichtung fällt mit der Verlängerungsrichtung zusammen.

Die Krystalle des  $\gamma$ -Schwefels sind von zahlreichen Krystallen der  $\alpha$ -Modifikation begleitet, welche auch auf ersteren sitzen. Verf. hat  $\gamma$ -Schwefel aus übersättigten Schwefellösungen in Toluol erhalten, welcher ziemlich schnell in die rhombische Modifikation übergeht. Anfangs wird der  $\gamma$ -Schwefel körnig und dann bilden sich gut entwickelte, rhombische Krystalle, deren Richtung [004] mit der Verlängerungsrichtung der monoklinen Krystalle immer einen Winkel von 77° bildet.

7-Schwefel war bis jetzt noch nicht als Mineral beobachtet worden.

Ref.: F. Zambonini.

12. V. v. Lang (in Wien): Lage der Absorptionsaxen im Axinit (Sitzungsberichte d. k. Akademie d. Wiss. in Wien, math.-nat. Klasse, Abt. IIa, 1910, 119, 949—956; 4 Textfig.).

An einer Kugel von Axinit wurden Versuche zur Feststellung der Orientierung des Absorptionsellipsoides (Axen  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{C}$ ) gegenüber dem Polarisationsellipsoide (Axen  $\mathfrak{a}$ ,  $\mathfrak{b}$ ,  $\mathfrak{c}$ ) gemacht. Beim Drehen der Präparate auf einem entsprechend adaptierten Goniometer (Ebene der opt. Axen nahezu senkrecht zur Drehungsaxe) wurden viermal die Absorptionsbüschel eingestellt. Die Neigung je zweier entsprechender Büschel gegeneinander wurde mittelst eines einfachen Apparates gemessen; das der Axe  $\mathfrak{A}$  entsprechende Bündel hatte eine Neigung von  $48^{\circ}$  gegen die Drehungsaxe, das zu  $\mathfrak{B}$  gehörige von  $8^{\circ}$ ; Winkel der opt. Axen  $72^{\circ}$ . Bezüglich der Orientierung wurde zunächst festgestellt, daß  $\mathfrak{b}$  nahe bei der stärksten Absorptionsaxe  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{c}$  nahe der kleinsten Absorptiationsaxe  $\mathfrak{C}$  liege. Aus den obigen Winkelmessungen wurde weiter berechnet a $\mathfrak{A} = 79^{\circ}2'$ , b $\mathfrak{A} = 44^{\circ}24'$ , c $\mathfrak{A} = 86^{\circ}44'$ . Im weiteren wurde auf einer Platte senkrecht zur ersten Mittellinie die Lage des optischen Hauptschnittes gegenüber dem Absorptionshauptschnitte mit  $3^{\circ}$  gemessen. Daraus berechnet sich:

a B	=	40°	58'	a C =	90°	0'
b B		100	57	bC	90	8
c B		90	36	c C	3	8

Ref.: A. Himmelbauer.

13. C. Doelter und H. Sirk (in Wien): Über den verschiedenen Einfluß der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen auf die Farben fester Körper (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wiss. in Wien, math.-nat. Klasse, Abt. IIa 1910, 119, 1091—1100; 4 Textfig.).

Zur Entscheidung, ob für die Einwirkung des Radiums auf Mineralfarben  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlen maßgebend seien, wurde zunächst versucht, auf Platten von Steinsalz, Quarz, Flußspat und Baryt Polonium ( $\alpha$ -) Strahlen einwirken zu lassen; entsprechend der Reichweite dieser Strahlen war nur eine Schicht in der Dicke mehrerer Hundertstelmillimeter gefärbt. Dieser Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen entsprechen die Radien der pleochroitischen (natürlichen und künstlichen) Höße. An durch ein starkes Radiumpräparat gefärbtem Glase wurde auf Grund der Reichweite sowohl die Wirkung der  $\beta$ - als auch der  $\gamma$ -Strahlen konstatiert; erstere Strahlen hatten eine tießbraune, letztere eine lichte gelblichbraune Färbung bewirkt. Goldrubinglas läßt nur die Wirkung der  $\gamma$ -Strahlen erkennen (braunorange). An Quarz wurde wieder die Wirkung beider Strahlenarten erkannt, bei farblosem Zirkon ist nur die Wirkung der  $\beta$ -Strahlen sichergestellt (grau). Schließlich wurde noch das Verhalten einiger Lösungen gegenüber Radiumbestrahlung geprüft.

14. F. Berwerth und H. Tammann (in Wien bzw. Göttingen): Über die natürliche und künstliche Brandzone der Meteoreisen und das Verhalten der »Neumann'schen Linien« im erhitzten Kamazit (Sitzungsber. d. k. Akademie der Wiss. in Wien, math.-nat. Klasse, 1911, 110, 31—47; 1 Tafel, 1 Textfig.).

Nach Linck und Mügge liegt auf den Gleitslächen, welche den Neumann'schen Linien entsprechen, eine Zwillingslamelle, die beim Ätzen stark angegrissen wird; offenbar besinden sich hier die Molekel in einem Zwangszustande, der sich mit der Zeit ausgleichen wird. Um sich über die Geschwindigkeit dieses Ausgleiches und die Rolle der Temperatur zu orientieren, wurden Platten aus dem Kamazite des Eisens von Mount Joyr mit ursprünglich deutlichen Neumann'schen Linien und zahlreichen Rhabditnädelchen auf Temperaturen zwischen 800 und 886° erhitzt; je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer der Erhitzung waren die Linien mehr oder minder vollkommen verschwunden und eine Körnung des Kamazites (Umwandlung in das technische Nickeleisen) eingetreten. Auch bei 727° (9h) konnte geringe Veränderung der Neumann'schen Linien und beginnende Körnung beobachtet werden, dagegen waren die Veränderungen bei 692° (30') ganz geringsügig. Der Einsluß der beiden Komponenten läßt sich daher so zusammenfassen:

Temperatur:	Zeit:		
700°	240"		
820	20	Veränderung	unvollständig
900	4 7		
1000	2 )	Vonändomma	vollatändia
1200	4 /	Veränderung	vonstandig.

In der natürlichen Brandzone der Meteoriten, die ihre Entstehung einer oberflächlichen Erhitzung im irdischen Luftkreise verdankt, ist der Kamazit körnig umgewandelt und die Neumann'schen Linien verschwinden ganz allmählich, indem sie zuerst in bruchstückartige Reste aufgelöst werden.

Die Messungen, die bisher über die Breite der Brandzonen vorlagen, können nicht ohne weiteres als Maßstab der Oberslächenerhitzung verwendet werden. Es muß die Orientierung des Schnittes berücksichtigt werden, serner die Erscheinung einer Verbreiterung der Zone an ausgebuchteten, einer Verminderung an vertiesten Stellen. (Letztere Beobachtung bildet gleichzeitig einen gewichtigen Einwand gegen die Daubrée'sche Deutung der Piezoglypten.) Ein Zusammenhang zwischen der Breite der Brandzone und dem Gewichte des Meteoriten läßt sich nicht konstatieren.

Schließlich wird noch ein Versuch beschrieben, die Erscheinung der Brandzone künstlich zu erreichen. Ref.: A. Himmelbauer.

15. C. Doelter (in Wien): Über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten der Diamanten bei hohen Temperaturen (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wiss. in Wien, math.-nat. Klasse, 1911, 110, 49—72; 6 Textfig. — Tscherm. min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 135—140).

Bei Zimmertemperatur ist der Diamant Nichtleiter der Elektrizität. Nach P. Art om beträgt der Widerstand bei 15° 1,183177 × 10<sup>12</sup> bis 1,1280370 × 10<sup>12</sup>. Nach den Untersuchungen des Verf.s zeigt nun der Diamant bei hoher Temperatur eine starke Zunahme der Leitfähigkeit. Die Messungen, die in Stickstoffoder Wasserstoffatmosphäre durchgeführt wurden, gaben erst oberhalb 800°

brauchbare Werte. Bereits der Versuch in N-Atmosphäre zeigte diese Abnahme des Widerstandes deutlich, die Zahlenwerte waren aber nicht brauchbar, weil die Platte (offenbar durch einen kleinen O-Gehalt) angegriffen worden war. In Wasserstoffatmosphäre wurden folgende Widerstände gemessen:

3	W (beobachtet)	$W_1$ (berechnet auf eine Platte von 4 cm <sup>2</sup> und 4 mm Dicke)
950°	490,000 $\Omega$	58,800 Ω
1000	323,000	38,800
1050	240,000	28,800
1400	95,000	11,400
1150	12,200	1,460
1200	4,800	580
1220	3,100	370
1240	2,660	320
1260	7,750	930
1270	6,260	780
1280	5,380	650
1290	4,930	590
1260	5,050	610
1220	6,670	800
1100	405,000	12,600
1050	00	∞

Bis 1240° ist der Abfall normal, bei 1260° tritt eine starke Erhöhung ein, dann fällt der Widerstand wieder. Ein Grund für dieses Verhalten ist nicht ersichtlich.

Der Verf. rechnet trotz dieser Zunahme der Leitfähigkeit bei hoher Temperatur den Diamant zu den elektrolytisch leitenden Körpern.

Zur Entscheidung der Frage, ob sich Diamant bei hoher Temperatur in Graphit umwandelt, genügen die bisherigen Versuche nicht; der Verf. hat daher neue angestellt und zwar in Wasserstoff- und (reiner) Stickstoffatmosphäre (Kohlendioxyd greift den Diamant merklich an). Bei den Versuchen, die zum Teil große technische Schwierigkeiten boten, wurden Temperaturen bis zu 2500° erreicht; es wurde in mehreren Fällen geringe Umwandlung in kohlige Substanz, nicht aber in Graphit beobachtet; gewöhnlich trat nur eine oberflächliche Bräunung ein.

Die Braunfärbung von Diamanten bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen kann auch nicht auf Graphitbildung zurückgeführt werden, da sie beim Erhitzen auf 300-400° bereits verschwindet.

Ref.: A. Himmelbauer.

16. C. Doelter (in Wien): Die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Mineralien und die Natur der Mineralfärbungen (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wiss. in Wien, math.-nat. Klasse, 1944, 110, 73—92).

Der Verf. gibt zunächst eine allgemeine Übersicht über die bei der Einwirkung von Kathodenstrah'en entstehenden Färbungen (unmittelbare und »Nachfarben« Goldstein). Versuche mit Steinsalz ergaben, daß bei Einwirkung von Radiumstrahlen farbloses oder blaßblaues Salz gelb bis orange, violettes blau oder rosa gefärbt wurde, dunkelblaues ziemlich unverändert blieb. Diese Färbungen wurden im allgemeinen durch Bogenlicht wieder zerstört. Speziell im

ultravioletten Lichte der Quecksilberlampe ging die Entfärbung sehr schnell vor sich; durch Natrium dunkelviolett gefärbtes Steinsalz wurde braunviolett. Mit Kathodenstrahlen im hohen Vakuum wurde oberflächliche Blaufärbung erzielt (nur nicht bei jüngerem Steinsalz von Staßfurt). Erhitzungsversuche ergaben, daß natürliches und durch Kathodenstrahlen gefärbtes Steinsalz sich bei relativ niedriger Temperatur entfärbten, durch Natriumdampf gefärbtes erst bei viel höherer Temperatur. Durch Natrium gefärbtes Salz nahm nach teilweiser Entfärbung durch Erhitzen im ultravioletten Lichte die Farbe an, welche Radiumstrahlen den natürlichen entfärbten Stücken verliehen, während natürliches, durch Radium bestrahltes Salz im ultravioletten Lichte stets farblos wurde. Der Verf. verwirft daher die Annahme, daß der Farbstoff durch kolloides Natrium hervorgerufen sei; eher sollen Natriumionen die Färbung bewirken (gelbe Farbe durch Chlorionen). Der Verf. denkt dabei an eine Einwirkung von Radiumstrahlen.

Sylvin wurde durch Kathodenstrahlen oberflächlich violett gefärbt, durch

Radiumstrahlen heliotrop (Kalusz).

Saphir wurde durch Radium- und Röntgenstrahlen gelb, im ultravioletten Lichte wieder blau. Abweichend davon verhält sich der dunkle Saphir von der Iserwiese. Künstlicher Saphir blieb bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen unverändert. Deutlich bläuliches Phosphorescenzlicht.

Bei Rubin trat keine dauernde Farbenveränderung ein; Phosphorescenzlicht dunkelrot.

Ferner wurden noch untersucht: Hyazinth und weißer Zirkon, Topas, Kunzit, Baryt und Cölestin.

Den Schluß bildet eine allgemeinen Übersicht der Mineralfärbungen. Der Verf. unterscheidet: »1. idiochromatische, 2. durch Aufnahme von Bestandteilen in fester Lösung gefärbte, 3. durch Radium und andere Strahlen gefärbte, ursprünglich farblose« Minerale. (Vgl. auch Auszug 27 in diesem Hefte S. 402.)

Ref. A. Himmelbauer.

17. C. Doelter und H. Sirk (in Wien): Die Bestimmung des Absolutrestes der Viskosität bei Silikatschmelzen (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wiss. in Wien, math.-nat. Klasse, 1911, 110, 659—669).

Mittelst einer im wesentlichen der von K. Arndt analogen Methode (Bestimmung der Eintauchgeschwindigkeit einer Platinkugel unter Berücksichtigung des auf den Körper wirkenden Übergewichtes) wurden an Schmelzen von künstlichem Diopsid, entsprechend einem natürlichen aus New-York, Viskositätsmessungen angestellt. Die Dichte der Schmelze wurde hierbei zu 2,8 (bei 1290°) bestimmt. Es ergaben sich hier

Temperatur:	Fallprodukti):	Viskosität in C.G.S.:
4300°	0,56	33
1295	0,66	39
1290	1,3	77
1282	4,8	406
1280	1,8	106

Zur Ermittelung der absoluten Viskosität war mit demselben Apparate die Viskosität von Ricinusöl bestimmt worden.

<sup>4)</sup> Die der Fallgeschwindigkeit umgekehrt proportionale Zeit für eine bestimmte Fallstrecke ≻ Übergewicht = Fallprodukt.

Es entspricht also einer Abnahme der Temperatur von 1300 auf 1280° eine Verdreifachung der Viskosität. Zwischen 1220 und 1240° tritt dann plötzlich eine außerordentliche Zunahme der Viskosität ein.

Ref.: A. Himmelbauer.

18. C. Doelter (in Wien): Über Gleichgewichte in Silikatschmelzen und über die Bestimmung des Schmelzpunktes des Calciummetasilikates (Sitzungsher. d. k. Akademie d. Wiss. in Wien, math.-nat. Klasse, 1911, 110, 839-864; 3 Textfig.).

Die Erscheinungen der Unterkühlung, bzw. Überhitzung bei sehr vielen Silikaten bewirken, daß die nach der thermischen Methode bestimmten Schmelzpunkte zu hoch liegen. Die Silikate zeigen mit wenigen Ausnahmen (Natrium-, Lithium-, Bleisilikate) keinen einfachen Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall. Es schiebt sich zwischen den krystallisierten und den eigentlich flüssigen Zustand ein glasig-amorpher ein; die beiden letzteren gehen allmählich ineinander über.

Die thermische Methode (Messung der Wärmeabsorption beim Übergang von fest in flüssig) würde strenge nur bei Körpern mit großer Schmelzgeschwindigkeit gelten; die Silikate haben aber eine kleine Schmelzgeschwindigkeit. Daher verwendet der Verf. 1. eine optische Methode vermittelst des Heizmikroskopes, wobei der Vorgang der Schmelzung selbst beobachtet wird, 2. eine Annäherungsmethode: fein gepulvertes Silikat wird bei der Sinterungstemperatur solange erhitzt, bis sich die Masse als geschmolzen erweist.

Der Einfluß der Korngröße auf den Schmelzpunkt beträgt bei Silikaten bis 100° und noch mehr; ebenso ist die Erhitzungsgeschwindigkeit von Bedeutung. Schmelzgeschwindigkeit und Viskosität stehen in einem Zusammenhange, ebenso

die Krystallisationsgeschwindigkeit.

Aus all dem ergibt sich, daß die Gesetze der Phasenlehre, namentlich auch über das Eutektikum, ferner die thermodynamischen Regeln großenteils nur in modifizierter Form für die Silikatschmelzen Geltung haben können.

Als Beispiel für die Differenzen, welche sich bei Nichtberücksichtigung dieser Tatsachen ergeben, wird der Wollastonit angeführt. Während Day und Genossen für den Wollastonit einen Schmelzpunkt von 1260°, für das Ca-α-metasilikat 1512° angeben, fand der Verf. die entsprechenden Temperaturen 1240-1320° (bei verschiedenen Vorkommen), bzw. 4340-1380°. Eine molekulare Umwandlung von Wollastonit in die α-Form konnte nicht konstatiert werden, dagegen wurde beobachtet, daß sich über 1260° nur das α-Silikat abschied.

Ref.: A. Himmelbauer.

19. Bruno Kubart (in Graz): Corda's Sphärosiderite aus dem Steinkohlenbecken Radnitz-Braz in Böhmen nebst Bemerkungen über Chorionopteris gleichenioides Corda (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wiss. in Wien, math.nat. Klasse 1911, 110, 1035-1048; 2 Tafeln).

In dieser phytopaläontologischen Abhandlung sind auch Analysen von »Suhärosideriten« und ähnlichen konkretionären Bildungen in Kohlenlagern, die meist reich an Pflanzenfossilien sind, angeführt.

Ein »Sphärosiderit « (Corda's) aus dem Kohlenbecken von Radnitz-Braz in Böhmen (limnische Ablagerung) erwies sich als Kieselkonkretion: SiO2 88,48%,  $Fe_2O_3$  0,55%,  $Al_2O_3$  4,10%, CaO 0,38%,  $H_2O$  0,82%,  $CO_2$  + org. Subst. + Verlust 5,67%.

Dagegen sind ähnliche Knollen aus der Ostrauer Kohle wesentlich dolomitischer Natur:  $SiO_2$  0,18%,  $Al_2O_3$  3,54%,  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  (unlöslich) 3,60%, FeO löslich 6,46%, CaO 32,92%, MgO 12,71%,  $H_2O$  0,53%,  $P_2O_5$  0,19%, Cl Spur,  $CO_2$  31,62%, Cl 8,11% (paralische Bildungen).

Eine Mittelstellung nehmen die von Stopes und Fuji beschriebenen Knollen

aus mesozoischen marinen Ablagerungen der Insel Hokkaido (Japan) ein.

Ref.: A. Himmelbauer.

20. F. Cornu († in Leoben): Der Phonolith-Lakkolith des Marienberg-Steinberges bei Aussig a. d. E. (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 1—84; 4 Textfiguren).

Die Arbeit enthält den petrographischen Teil der groß angelegten Marienberg-Monographie. Zuerst wird der normale Phonolith eingehend besprochen; primäre Gemengteile sind: Sanidin in zwei Generationen — Umwandlung in Natrolith und Analcim —; Plagioklas, bas. Andesin nur in Einsprenglingen, meist in Natrolith verwandelt; Sodalith.

Pyroxene in größeren Ausscheidlingen und als Mikrolithen in der Grundmasse, erstere zonar gebaut,  $c\gamma$  57 $\frac{1}{2}^{\circ}$ , Pleochroismus  $\alpha$  dunkelgraugrün,  $\beta$  graugrün,  $\gamma$  gelbbraungrün,  $\alpha \geq \beta > \gamma$ ; die Pyroxene der Grundmasse mit Magnetit aus Hornblende entstanden, von letzterer manchmal noch Reste erhalten, Magnetit, Titanit, Apatit, Titaneisenglimmer. Sekundäre Gemengteile: Natrolith in dreierlei Formen, 4. die letzten Lücken im Gestein ausfüllend, nach Hibsch primär, 2. pseudomorph nach Sodalith und den Feldspaten, 3. als Mandelfüllung. Thomsonit nur in den randlichen Partien des Lakkolithen; ebendort auch Analcim. Galeit pseudomorph nach Feldspat und in Mandeln. Limonit.

Die Verwitterung ergreift zuerst die dunklen Gemengteile; von den farblosen wird Natrolith noch vor dem Feldspat in ein wasserhaltiges Alumosilikat

umgewandelt. Am widerstandsfähigsten ist Sanidin.

Die vitrophyrische Randfacies, die am Kontakte des Phonolithes mit dem Mergel zur Ausbildung kam, ist durch große Einsprenglinge charakterisiert, unter denen namentlich Hornblende (braungrün), dann Sanidin, Plagioklas mit normaler Zonenfolge, Sodalith auffallen; Pyroxen tritt zurück. In einer etwa 5 cm vom Kontakte beginnenden Schicht ist das sonst reichlich vorkommende Glas in Analcim umgewandelt; hier tritt ferner noch Hainit auf. In noch weiterer Entfernung vom Kontakte spielt der Analcim die Rolle des Natrolithes im normalen Phonolith.

Eine große Anzahl von Einschlüssen wurde genauer untersucht. Enallogene Einschlüsse lassen zwei Typen erkennen. Dem ersten Typus gehören Stücke mit scharfkantigem Umrisse an, bestehend aus Glas, Wollastonitmikrolithen und spärlichem Calcit. Der zweite Typus, Einschlüsse mit gerundeter Begrenzung, ist durch die Mineralkombination Calcit, Natrolith und Apophyllit, Granat mit Hibschithüllen charakterisiert. Dabei ergibt sich die Gesetzmäßigkeit, daß Einschlüsse des ersteren Typus sich nur in den randlichen Partien finden, solche des zweiten Typus im Zentrum des Eruptivkörpers. Dabei sind die apophyllitreichsten am meisten central vorkommend, die apophyllitfreien (Granat — Hibschit — Calcit — Natrolith) stellen die Verbindung mit dem zweiten Typus her.

Alle diese Vorkommen haben als Ursprungsmaterial den oberturonen Kalkmergel. Ferner wird noch ein Einschluß von Kreidemergel (?), aus Analcim, Apophyllit, Natrolith, Biotit und Magnetit bestehend, und ein solcher eines krystal-

linen Schiefers beschrieben.

Von den homöogenen Einschlüssen haben die einen die Struktur und Zusammensetzung eines Foyaites (Typus  $\alpha$ ), die zweiten etwa eines Teschenites ( $\beta$ ). Ein dritter Typus stellt die normalen basischen Ausscheidungen (Pyroxen, Hornblende, Erze, viel Apatit) vor ( $\gamma$ ), ein vierter ( $\delta$ ) umfaßt dichte, sehr hornblendereiche Einschlüsse, die neben diesem Minerale noch sehr wenig Feldspat und zeolithische Substanz enthalten.

Ref.: A. Himmelbauer.

21. F. Kretschmer (in Sternberg): Über den Chrysoberyll von Marschendorf und seine Begleiter (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 85—103; 12 Textfiguren).

Neue Funde von Chrysoberyll bei Marschendorf gaben Anlaß zu einer genaueren Beschreibung dieses Vorkommens. In Amphibolplagioklasgneis und Biotitplagioklasgneis treten verschiedene Pegmatite auf, unter denen die »Flaserpegmatite« Chrysoberyll und Beryll führen. Diese Pegmatite selbst bestehen aus Orthoklas, Mikroklin mit Perthitlamellen, Oligoklas, Quarz, Muscovit, Sillimanit

und spärlichem Disthen; die Gesteine zeigen starke Kataklase.

Auf Grund der Literatur wird eine Übersicht über die Krystallformen des Marschendorfer Chrysoberyll gegeben. Als neu wird ein Zwillingsgesetz nach (011) aufgestellt. [Es dürfte wohl identisch mit dem Gesetz: Zwilling nach (031) sein, da die charakteristischen Streifungen das eine Mal einen Winkel von 119° 46', das andere Mal von 59° 46' (theoretisch) einschließen. Vollständig unklar ist die Aufstellung eines neuen Doppelzwillingsgesetzes: Zwei Juxtapositionszwillinge nach (011) in einer unter 180° gewendeten Stellung miteinander verwachsen. Anm. d. Ref.].

Als Begleiter des Chrysoberyll werden aufgezählt: Spinell (Chlorospinell, Blauspinell, Pleonast), Magnetit, Ilmenit, Sillimanit (orientiert in Muscovit eingelagert), Disthen, Granat (Almandin und gemeiner Granat) und Beryll.

Schließlich vergleicht der Verf. das Marschendorfer Vorkommen noch mit

dem von Helsingfors.

Ref.: A. Himmelbauer.

22. F. Kretschmer (in Sternberg): Zur Kenntnis des Epidot und Albit von Zöptau (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 104—117; 2 Textfiguren).

Der Verf. untersucht die Epidote aus den Prehnit-Epidot- und aus den Albit-Epidotklüften von Zöptau und gibt folgendes an: Epidot aus den Prehnit-klüften zeigt Schalenbau, bzw. Anwachspyramiden, die verschieden grün gefärbt sind. Mittlerer Brechungsquotient 4,733. Auslöschungsschiefe auf (040)  $24-27^{\circ}$ . Pleochroismus im Dünnschliff  $\alpha$  braun,  $\beta$  farblos mit grünlichem Stiche,  $\gamma$  lavendelblau bis indigo. Die Krystalle sind meist inhomogen, teils enthalten sie Bruchstücke älterer Epidote, teils Aktinolithbüschel (namentlich in den Randpartien der Krystalle); letztere wandeln sich sekundär in Asbest um. Damit erscheint die ältere Angabe einer Pseudomorphose Asbest nach Epidot richtiggestellt. Der Verf. gibt selbst Pseudomorphosen von Muscovit und Chlorit nach Epidot an.

Ähnlich wie diese Epidote verhalten sich auch die meist kleiner ausgebildeten aus den Albitklüften.

Paragenetisch zeigt sich, daß die Prehnit-Epidotklüfte an den Gabbroschiefer — mit einem sauren Bytownit — gebunden sind, die Albit-Epidotvorkommen an eingelagerte Gabbroamphibolite mit saurem Labradorit.

Innerhalb der einzelnen Vorkommen gibt der Verf. folgende Sukzessionsschemata an: Aktinolith, Prehnit, Epidot, bzw. Tremolith-Aktinolith I, Adular, Albit-Periklin, Epidot, Tremolith-Aktinolith II.

Der Verf. glaubt darin eine - allerdings teilweise gelöste - Gesetzmäßigkeit zu erkennen; die Ausscheidungsfolge soll der Regel abnehmender Acidität folgen, zuerst Metasilikat (Aktinolith), dann Orthosilikat (Prehnit), dann basisches Silikat (Epidot). Ein Beweis für die Deutung der einzelnen Minerale als Meta-, Ortho- bzw. Silikate wird nicht gebracht.

Ref.: A. Himmelbauer.

23. E. Dittler (in Wien): Über das Verhalten des Orthoklas zu Andesin und über seine Stabilität in künstlichen Schmelzen (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 118-127).

Künstliche Oligoklase mit Natrongehalt bildeten sich bei einem Zusatz von 5 % Natriumwolframat zu einer Mischung von Calciumcarbonat, Soda, Tonerde und Kieselsäure in einem Mengenverhältnis entsprechend Ab<sub>5.5</sub> An<sub>45</sub>. Es waren kleine Mikrolithe mit deutlichen Flächen {004} und {040} in einer glasigen Grundmasse mit einem isotropen metawolframsauren Natrium auskrystallisiert. An den Plagioklasen wurde bestimmt: auf (010) Auslöschungsschiefe  $-2^{\circ}(\alpha)$ , Winkel V um  $\alpha$  annähernd  $40\frac{1}{2}$ ,  $n_{Na} = 4.547$ ; Zonenbau, die Hüllen zeigten abnehmend Auslöschungswinkel bis 0°: Oligoklas.

Bei Zusatz von Orthoklassubstanz und zwar im Verhältnis

a) 49,64 Ab, 40,65 An, 9,71 Or + 5% Na<sub>2</sub> WO<sub>4</sub> und

b) 44,32 Ab, 36,26 An, 19,42 Or + 10% Na<sub>2</sub> WO<sub>4</sub>

hatten sich ebenfalls zonar gebaute Plagioklase ausgeschieden mit sehr kleiner Auslöschungsschiefe 1 y, Lichtbrechung der Hüllpartien < 1,526, im Kern > 1,54. Auf Grund von Messungen | MP wurde bestimmt: im Kern 36-37 % An, in der Hülle 25-26%. Also wieder annähernd Oligoklas.

Bei dem zweiten Versuche wurde überdies noch in der Grundmasse eine

stark doppelbrechende, einaxige positive Substanz beobachtet.

Es liefern demnach Andesinschmelzen auch ohne Zusatz von Orthoklas zonar gebaute Plagioklase und zwar saurere Oligoklase (offenbar Einfluß des Mineralisators). Der sich ausscheidende Plagioklas regt dann in den Schmelzen die Ausscheidung des Orthoklas an.

Um die Frage zu beantworten, ob auch bei Zusatz von Orthoklas in Celsian Zonarbildung einträte, wurden drei Mischungen hergestellt

a) 91,30 Mol.-% Cels. + 8,70 Mol.-% Or b) 82,31 » % » + 17,69 » % Or

c) 53,81 » % » + 46,22 » % Or (Hyalophan).

In der erstarrten Schmelze fanden sich etwa 0,45 mm lange und 0,03 mm breite Krystalle, meist gerade auslöschend,  $\gamma'$  in der Längsrichtung. Die Lichtbrechung fiel deutlich vom reinen Celsian zum Hyalophan  $n_{Na}(\gamma')$  1,589-1,546. Bei sehr starker Vergrößerung ließen die Or-ärmeren Mischkrystalle Zonarstruktur erkennen, die Hyalophane dagegen nicht. Neben letzteren hatten sich offenbar Cel-reichere Feldspäte ausgeschieden.

Ferner wurde die Stabilität der Orthoklase bei Zusatz von Li-, Rb- und Cs-Salzen untersucht, Mischungen von 98,6 Or + 1,4 Li-Or - 95,7 Or + 4,3 Li-Or erstarrten völlig glasig. Erst bei Zusatz von 5,6 Li-Or war deutliche Krystallausscheidung zu beobachten: kleine, gerade auslöschende Nadeln mit  $\gamma'$  in der

Längsrichtung, Lichtbrechung niedriger als 1,52.

Bei Zusatz von 2,59 Rb-Or war deutliche Krystallbildung zu beobachten.

Auslöschungsschiefe nahezu 5°,  $n_{Na}(\gamma') < 1,52$ .

Bei Cs genügt ein Zusatz von ungefähr 1% des entsprechenden Feldspates (99,23 Or+0.77 Cs-Or), um die Bildung nadeliger Krystalle (0,1 mm lang, 0,002 mm breit) zu erzielen. Zwillingsbildung nach dem Karlsbader Gesetze,  $n_{Na}(\gamma') < 1.526$ . Ohne Zusatz von Cs-Or wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen nur Glas erhalten.

Es wird also die Stabilität des Orthoklas bei Zusatz von Cs, Rb und Li vergrößert (am stärksten durch Cs) und überdies die Ausscheidungstemperatur herabgedrückt (etwa 750°, bei einem Kontrollversuch im Heizmikroskop etwa

800-820°).

Bei Cs- und Rb-reichen Mischungen erstarrt die Schmelze inhomogen.

Ref.: A. Himmelbauer.

24. G. Suida (in Wien): Ein neuer Lötrohrapparat (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 129-131; 1 Textfigur).

Es wird ein neuer Lötrohrapparat beschrieben, der an einem Bunsenbrenner befestigt und mit einem konstanten Gebläse (Gummidoppelballon oder Wasserstrahlgebläse) in Verbindung gebracht wird. Als Vorzüge wird neben der einfachen Handhabung und dem geringen Gewichte namentlich die feine Einstellung der Lötrohrspitze in dem Flammenkegel hervorgehoben; diese Spitze kann mittelst Stellschrauben in den Flammenkegel mehr hineingeschoben oder aus demselben herausgezogen werden (Oxydations- oder Reduktionsflamme).

Ref.: A. Himmelbauer.

25. C. Hlawatsch (in Wien): Dumortierit von Weitenegg (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 140-141).

Beim Bahnbau der Strecke Grein-Krems (N.-Ö.) wurde in der Gegend von Weitenegg ein Gneis gebrochen, der in pegmatitischen Adern Dumortierit enthält. Pleochroismus  $\alpha =$  tiefblau,  $\beta$  und  $\gamma =$  fast farblos; krystallographische Begrenzung durch {110}, wahrscheinlich auch Zwillingsbildungen, vielleicht nach (130): Dichte 3,335.

26. Th. Ohnesorge (in Wien): Calcitkrystalle aus dem Untersulzbachtale (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 142).

Calcitkrystalle aus dem Untersulzbachtale haben als ursprüngliche Form ein Skalenoeder, an dessen Spitzen dann, parallel orientiert, ein Rhomboeder anwächst, das beim Weiterwachsen das Skalenoeder immer mehr einhüllt.

Ref.: A. Himmelbauer.

27. C. Doelter (in Wien): Über die Ursachen der Färbung des blauen Steinsalzes (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 143—147).

Zur Frage des blauen Steinsalzes werden einige neuere Versuche mitgeteilt. Im hohen Vacuum wurde mit Kathodenstrahlen oberflächliche Blaufärbung erzielt. Weiter wurden 1. natürliches blaues Steinsalz, 2. durch Natrium künstlich gefärbtes und 3. durch Kathodenstrahlen blau gefärbtes in verschiedenen Gasen erhitzt. Das erste und dritte verhielten sich immer gleich, abweichend von dem zweiten. Im Wasserstoff war bei 630° das 2. noch teilweise rosa, 1. und 3.

dagegen bei  $370^{\circ}$  bereits vollständig entfärbt. Ebenso war in  $CO_2$  2. bei  $600^{\circ}$  noch nicht ganz entfärbt, 4. und 3. bei  $405^{\circ}$  ganz farblos, in  $O_2$  2. bei  $675^{\circ}$  noch rötlich, 4. bei  $310^{\circ}$  farblos, 3. ganz blaßblau bei  $310^{\circ}$ , bei  $410^{\circ}$  farblos. Auch vor der Quecksilberbogenlampe ergibt sich ein ähnlicher Unterschied. Der Verf. hält daher die Ansicht, daß der Farbstoff kolloides Natrium sei, für noch nicht bewiesen. Für die Entstehung der Färbung könnte man eventuell die Radiumstrahlen heranziehen. Schließlich werden noch einige allgemeine Bemerkungen über Mineralfarben angefügt. (Vgl. auch Auszug 16 dieses Heftes S. 396.)

Ref.: A. Himmelbauer.

28. F. Berwerth (in Wien): Meteorelsenstudien (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 4944, 30, 450--454).

Anschließend an das eigentliche Thema (siehe Auszug 14 S. 395) legt der Vortragende eine Probe eines Eisenstahles mit 0,55% C vor, der sehr langsam abgekühlt wurde und schöne »Widmannstätten'sche Struktur« und Zwillingsbildung nach (111) (wie beim Mukeroper Meteoreisen) zeigt. Ferner wird ein »tetraedrisch und oktaedrisch struierter« Nickelstahl gezeigt, endlich ein über 100 Jahre alter bergmännischer Hammer, der sich beim Liegen in einer Halde mit Verwitterungsgruben bedeckt hatte, ähnlich wie die Daubrée'schen Piezoglypten.

Ref.: A. Himmelbauer.

29. Alfred Kernthaler († in Wien): Chemische Analyse eines Topfsteines von Zöptau in Mähren (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 153—154).

Die Analyse eines Topfsteines vom Storchberge bei Zöptau ergab:  $SiO_2$  42,48%,  $TiO_2$  Spur,  $Al_2O_3$  1,70%,  $Cr_2O_3$  0,18%,  $Fe_2O_3$  3,38%, FeO 4,23%, MnO 0,09%, CaO 1,55%, MgO 32,28%,  $Na_2O$  +  $K_2O$  0,12%,  $H_2O$  3,64%,  $CO_2$  10,17%. Das Gestein bestand aus Talk, Chlorit mit optisch positivem Kerne und negativen Fortwachsungen, einem rhomboedrischen Carbonate und einem Eisenerze.

Ref.: A. Himmelbauer.

30. Fred. Eugene Wright (in Washington): Über den Durchgang des Lichtes durch inaktive durchsichtige Krystallplatten mit besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen im konvergenten polarisierten Lichte (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 171—232; 21 Textfiguren) 1).

Anknüpfend an die Becke'sche Methode der Bestimmung des Axenwinkels aus der Hyperbelkrümmung stellt der Verf. zunächst die mathematischen Formeln zusammen, welche für die Betrachtung der Polarisationserscheinungen an Krystallplatten im konvergenten polarisierten Lichte zweckdienlich sind, und zwar speziell für das durchgehende Licht. Aus dem gegebenen Einfallswinkel lassen sich vor allem die Brechungswinkel der beiden gebrochenen Strahlen berechnen (allgemein für zweiaxige, vereinfacht für einaxige und isotrope Körper); dann werden die Azimute der Polarisationsebenen der beiden gebrochenen Strahlen bestimmt, weiter läßt sich aus dem Brechungswinkel und dem Polarisationsazimute des durchgehenden Strahles das Polarisationsazimut für den ursprünglich einfallenden berechnen und endlich, wenn das Azimut des einfallenden Strahles bekannt ist,

<sup>4)</sup> Man vgl. auch den Aufsatz von Souza-Brandão im 2. Hefte dieses Bandes, S. 443 f.

das Polarisationsazimut des austretenden. Die letzte Gleichung (scheinbar neu) besagt: Das Polarisationsazimut eines austretenden Strahles  $\delta_1'$ , der vom gebrochenen Strahl W, herrührt, differiert um 90° gegen das Uniradialazimut des einfallenden Strahles  $\varepsilon_2$ , der den gebrochenen  $W_2$  erzeugt. Die Theorie wurde an Spaltstücken verschiedener Minerale (an denen Einwirkung der Oberflächenschicht nicht in Betracht kam) geprüft, indem auf einem speziell adjustierten Mikroskope die Lagen der totalen Auslöschung von freien Krystallplatten bei verschiedener Neigung letzterer gemessen wurden. Als Material wurde verwendet: Glas, Kanadabalsam, Calcit, Nephelin, Muscovit, Aragonit. Entsprechend der Theorie ergab sich, daß im allgemeinen ein uniradialer, planpolarisierter Lichtstrahl nach dem Durchgange durch eine freie Krystallplatte noch planpolarisiert war, daß aber seine Polarisationsebene eine (vom Einfallswinkel abhängige) Drehung erfahren hatte. Von einem einfallenden planpolarisierten Strahle wurden zwei planpolarisierte gebrochene Strahlen geliefert, deren Polarisationsebenen einen von 90° etwas verschiedenen Winkel einschlossen. In den Analysator trat daher elliptisch polarisiertes Licht ein, die Platte löschte in keiner Richtung vollkommen aus. Unter den ferneren Sätzen ist einer von Wichtigkeit: Ein schief verlaufender Strahl wird ausgelöscht, wenn seine Schwingungsrichtung nach dem Austritte in der Auslöschungsebene des Analysators liegt. Darauf begründet der Verf. eine Methode zur Messung der Axenwinkel aus dem Verlaufe des Axenbarrens.

Prinzipiell ist diese Methode von der Becke's verschieden, praktisch geben beide ungefähr gleich gute Werte, weil auch bei der Methode des Autors die drehende Wirkung der Plattenoberfläche und der Gläser nicht mit in Rechnung gezogen werden konnte.

Einige zweckdienliche Vorrichtungen in der Arbeit noch beschrieben:
1. Ein Apparat zur Erzielung intensiven Natriumlichtes, 2. eine Hilfsvorrichtung für das Arbeiten mit dem stereographischen Netze.

Bezüglich aller mathematischen Details muß auf das Original verwiesen werden.

Ref.: A. Himmelbauer.

31. E. Lehmann (in Danzig-Langführ): Beiträge zur Petrographie des Gebietes am oberen Rio Magdalena (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 80, 233—280; 2 Textfiguren).

Die Arbeit enthält Untersuchungen über Eruptivgesteine und Tuffe aus der Zentralcordillere Columbiens in der Gegend von Coyaima und Natagaima. Ältere Gesteine sind die Labradorporphyrite und Porphyrittuffe; zu den »Andengesteinen« Stelzner's gehören Quarzmonzonite, denen als entsprechende Eruptivgesteine Latite folgen, ferner stehen aplitische Ganggesteine damit im Zusammenhange.

In allen Eruptivgesteinen spielen kalkarme monokline Augite (Klinoënstatite Wahl's) eine Rolle, und zwar verschiedene Typen (offenbar Mischungsreihen). Verschiedene Messungen ergaben: Optisch positiven Charakter,  $b=\beta$ , Auslöschungsschiefe  $30-43,4^{\circ}$ ,  $2\,V44,2-52^{\circ}$ ,  $\alpha$  4,663-4,6705,  $\gamma$  4,688-4,6986,  $\gamma$ ,  $\alpha$  0,025-0,028, Axe A  $\varrho > v$ ,  $B\varrho > v$ , Farbe grünlich oder bräunlich. Durch eigenartige Korrosionserscheinungen unterscheidet sich eine ältere Generation von Klinoënstatit von einer jüngeren frischen. Diese zwei Generationen machen sich auch durch die Art der Verwitterung bemerkbar. Neben Klinoënstatit kommt auch noch rhombischer Pyroxen in den Gesteinen vor.

405

32. H. Mohr (in Graz): Eine geologisch-mineralogische Lokalsammlung im städtischen Museum in Wiener Neustadt (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 4944, 30, 320—324).

Der Bericht über die Lokalsammlung in Wiener Neustadt führt auch einige in der Literatur wenig oder gar nicht bekannte niederösterreichische Mineralvorkommen an: Aus der Grauwackenzone: Quarz, Siderit, Pyrit und Fahlerz, Stufen mit Bänder- und Kokardenstruktur von Kleinau, Großau, Hirschwang, Grillenberg. Magnetit im Serpentin von Bernstein, Wachsopal und Antimonit von Maltern bei Hahnenkirchen und Banya.

Sericitvorkommen aus dem Leithagebirge. Epidot von Mönichkirchen, Titanit vom Möselberge b. Aspang, Fuchsit vom Ottertale bei Kirchberg, flächenarme, große Albitkrystalle in Chlorit aus der Großen Klause bei Aspang.

Endlich werden noch große Kugeln von Kalksinter aus den Fischauer Thermen beschrieben.

Ref.: A. Himmelbauer.

33. F. Rinne (in Leipzig): Allgemeingültige Regel zur konoskopischen Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung in Dünnschliffen (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 321—323; 9 Textfiguren).

Für die bekannten Bestimmungsmethoden optisch einaxiger und zweiaxiger Minerale mittelst des Gypsblättchen Rot I,  $\alpha$  in der Regelstellung, wird die Gedächtnisregel angegeben: Blau im positiven Isogyrenwinkel Doppelbrechung positiv, blau im negativen Isogyrenwinkel Doppelbrechung negativ.

Ref.: A. Himmelbauer.

34. J. E. Hibsch und A. Scheit (in Tetschen Liebwerd): Die Drusen-Minerale des Leucitbasanits vom Eulenberge bei Leitmeritz (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 459—474).

Die basaltischen Schlotausfüllungen des Eulenberges bei Leitmeritz (Böhmen) enthalten folgende Mineralien (nach der Sukzession geordnet): 1. Analcim, 2. Natrolith, 3. Calcit I, 4. Thomsonit, 5. Phillipsit, 6. Calcit II, 7. Apophyllit, 8. Chabasit, 9. Calcit III, 10. Hyalith. Über die Stellung des Heulandites läßt sich nichts bestimmtes aussagen.

Von Einzeluntersuchungen ist folgendes hervorzuheben:

Thomsonit kommt in verschiedener Ausbildung vor, teils in Krustenform, teils in dünnen fächerförmig angeordneten Krystallen mit  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{100\}$ , tafelig nach  $\{010\}$ . Axenwinkel  $83^{\circ}$ ,  $\varrho > v$ .

Heulandit ist sehr selten und bildet bis 5 mm große Krystalle mit  $\{110\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{\overline{2}01\}$ .

Phillipsit zeigt verschiedenen Habitus: a) drusige Krusten, b) gut ausgebildete Vierlinge, säulig nach der a-Axe entwickelt, gelb, rosa oder farblos, c) büschelige Aggregate einfacher Durchkreuzungszwillinge, mit den Flächen  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{010\}$  selten  $\{\overline{1}01\}$ , ockergelb.

Die Phillipsite b) haben einen mittleren Brechungsquotienten 1,495 (farblose Krystalle) bis 1,482 (rosarote Krystalle).

Drei Analysen (I und II von Walland, III von Widmar) zeigen ein auffälliges Schwanken in der Zusammensetzung des Minerals:

	I. (farblos):	II. (rosa):	III. (farblos):
$SiO_2$	48,73	51,31	45,44
$Al_2\tilde{O}_3$	19,89	18,31	19,19
CaO	5,45	4,94	7,48
$K_2O$	7,36	6,96	9,82
$Na_2O$	2,34	2,37	4,65
$H_2O$ über 100°	16,26	16,12	13,41
	100,00	100,01	99,96

Albinisierter Apophyllit mit {100}, {111} ist selten.

Das von Gränzer¹) als rothoklasähnliches Drusenmineral« beschriebene Mineral ist tatsächlich Kalifeldspat (Eisspat). Die Krystalle sind in der Regel nur bis 0,2 mm groß und bilden Krusten auf Phillipsit und Calcit; sie zeigen die Formen {440}, {004}, {040}, {405}; der Winkel {440} ist etwas stumpfer als beim normalen Orthoklas  $(58,29-57^{\circ}43')$  statt  $64^{\circ}42'$ . Dichte 2,568, Härte 6,  $\alpha_{Na} = 4,549$ .

Axenebene in der Symmetrieebene,  $2E=80^{\circ}\,32'$ , Disp. um a  $v>\varrho$ , a:  $a=+5^{\circ}$ . Die optischen Eigenschaften deuten auf eine längere Erwärmung des Sanidines (offenbar in der pneumatolytischen Periode) hin. Zu den älteren Analysen von Reinitzer (bei Zepharovich) und Ortmann (bei Gränzer) wird noch eine neue von Hanusch mitgeteilt:

SiO<sub>2</sub> 61,46%,  $Al_2O_3$  18,58%,  $Fe_2O_3$  1,48%, CaO 0,60%, MgO 0,25%,  $K_2O$  15,73%,  $Na_2O$  1,93%,  $H_2O$  (Glühen) 0,70%.

Aus den drei Analysen (wasserfrei) wird die Zusammensetzung berechnet:

Analyse 4: 45 Or + 4 Ab + An + 4 Na-An (Natron-Anorthit - Carnegieit)

Analyse 2: 21 Or + 4 Ab + An

Analyse 3: 16 Or + An + 3 Na-An.

Die Beimischung von Carnegieit wird zur Erklärung der gefundenen Werte für die Lichtbrechung herangezogen.

Hyalit bildet Kügelchen und zarte weiche Krusten auf den anderen Drusenmineralen. Brechungsindex 1,43.

Ref.: A. Himmelbauer.

35. A. Sigmund (in Graz): Erzvorkommen im Riebeckitgranit (Forellenstein) von Gloggnitz (N. Ö.) und neue Mineralfunde am steirischen Erzberg (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 479-481).

In einem Riebeckitgranite bei Gloggnitz (N. Ö.), zu dessen normalen Gemengteilen Magnetit und Eisenglimmer gehören, finden sich gangförmige Spaltenausfüllungen, bestehend aus Riebeckit-Aegirinsäulchen und Magnetitoktaëdern. Eisenglimmer trifft man in lockeren Nestern; ferner in Form von Nestern, Linsen oder direkt in Körnerform im Gesteine eingesprengt, Bleiglanz, Löllingit und sekundär Symplesit, Kupferkies, Kupferglanz, Covellin als Anflug. Löllingit und Kupferkies könnten nach Meinung des Vortragenden als magmatische Ausscheidung gedacht werden; nach C. Redlich, der auf das Mitvorkommen von Fluorit und Molybdänerzen aufmerksam machte, dürfte es sich eher um eine pneumatolytische Bildung analog den Zinnerzen handeln.

<sup>1)</sup> Tschermak's min. u. petr. Mitt. 1893, 9, 277.

Der Vortragende bespricht ferner neuere Mineralfunde vom steirischen Erzberge; große Eisenblüten, Eisenspat mit reichlichem gediegenen Quecksilber und Resten des (primären) Zinnobers, Kupferblau und einen 4 dm langen Bergkrystall.

Ref.: A. Himmelbauer.

36. Hermann Michel (in Wien): Ein neues Zeolithvorkommen im böhmischen Mittelgebirge (Tschermak's min. u. petr. Mitt., 1911, 30, 482—496).

Der Lakkolith des Hegeberges westl. von Bodenbach, der aus Sodalith-Analcimphonolith besteht, hat die anliegenden oberturonen Kalkmergel steil aufgerichtet und metamorphosiert. In den Klüften des Kontaktmergels wurden Zeolithe gefunden und zwar vornehmlich Kalkzeolithe: Okenit, Apophyllit, selten auch Zeophyllit, in zweiter Linie Skolezit, Chabasit, Thomsonit, spärlich Alkalizeolithe; Analcim und Natrolith. Es lassen sich zwei Typen von Sukzession angeben:

- a) (Calcit, Chabasit, Thomsonit) Okenit Skolezit Apophyllit in grauen scheinbar weicheren, wenig metamorphosierten Mergeln (gesperrt die häufigsten Z., in Klammern die seltensten Mineralien). Dagegen finden sich im härteren Mergel
- b) Zeophyllit Calcit Analcim Natrolith Thomsonit (Okenit) Apophyllit Calcit II¹). Es ergeben sich also gewisse Unregelmäßigkeiten in der Sukzession der Zeolithe gegenüber dem Schema von Cornu.

Von Einzelangaben über die Minerale sind folgende hervorzuheben:

Zeophyllit: Optisch negative, schwach zweiaxige Schüppchen,  $\omega = 4,562$ .

Calcit I. spitze Rhomboeder. Calcit II. Schüppchen.

Analcim vereinzelte Krystalle, sonst grobkörnig. Thomsonit bildet divergentstrahlige, halbkugelige Aggregate

$$\gamma = 4,525, \quad \gamma - \beta = 0,022, \quad \beta - \alpha = 0,006.$$

Chabasit bildet Körner;  $\omega = 1,47-1,48$ .

Okenit kommt in dichten, langfaserigen Aggregaten vor, bläulichweiß bis gelblichweiß durchscheinend, in zersetztem Zustande wilchweiß. Doppelbrechung etwa 0.003-0.004, die opt. Orientierung wechselt je nach der Frische des Materials; bei ganz unzersetztem ist die Axenebene parallel der Faserrichtung,  $\gamma$  in der Längsrichtung, opt. negativ, großer Axenwinkel  $\alpha'=4.542$ ,  $\gamma'=4.545$ . Bei starker Zersetzung erscheint  $\alpha'$  in der Längsrichtung, Orientierung der Axenebene gleich, opt. negativ,  $\alpha'=4.504$ ,  $\gamma'=4.508$ .

An vollkommen frischen Materiale von den Färöern wurde bestimmt:  $\gamma'$ =

1,520, y' in der Längsrichtung, etwas stärkere Doppelbrechung.

Der Wechsel der opt. Orientierung, das Sinken der Brechungsexponenten und die Änderung der Farbe bängt mit dem Wassergehalte zusammen. Entsprechend ist die Dichte an ganz frischem Materiale 2,244, an etwas zersetzterem 2,220—2,225 und sinkt bei stark zersetztem bis 2,125.

Natrolith tritt spärlich in strahlig-faserig-stengeligen Aggregaten auf und ist stark zersetzt.

<sup>4)</sup> Zusammengestellt nach den Angaben über Einzelparagenesen. Im Originale ist bei der Zusammenstellung der Gesamtparagenese ein Irrtum unterlaufen.

Skolezit bildet radialstengelige Aggregate; die einzelnen Nadeln sind nach der c-Axe verzwillingt,  $c\alpha = 4.7^{\circ}$ ,  $\alpha = 4.509$ ,  $\beta = 4.515$ , Dichte = 2.494. Gesetzmäßige Verwachsung mit Okenit.

Apophyllit bildet frische Krystalle und Blätteraggregate. Frisches Material ist optisch positiv, zweiaxig (Axenwinkel bis  $30^{\circ}$ ). Chromozyklit, Disp.  $v > \varrho$ , schwache Doppelbrechung  $\alpha = 1,525$ .

Ref.: A. Himmelbauer.

37. R. Koechlin (in Wien): Neue Mineralvorkommnisse von Königswart (Böhmen) (Tschermak's min. u. petr. Mitt., Wien 1911, 30, 496-497).

Zu den von M. Lazarevich angeführten Mineralvorkommen aus den Pegmatitbrüchen bei Königswart kommen noch hinzu: Amblygonit, derb, spätig, Spaltwinkel  $75^{\circ}$ , d=3,45. Das Lötrohrverhalten stimmt für dieseş Mineral. Äußerlich umgewandelt in eine rotbraune, braune oder grüne Substanz.

Derber Beryll, reichlich Säulen bis 20 cm lang und 3 cm dick. Eigenartige braune Zersetzungsprodukte von Triplit.

Ref.: A. Himmelbauer.

38. F. Katzer (Sarajevo): Pöchit, ein Manganeisenerz von Vareš in Bosnien (Österreichische Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1911, 59, 229).

Eine Abart der manganreichen Schwarzerze von den Eisenerzlagerstätten Smreka und Drožkovac bei Vares in Bosnien wurde als neues Mineral, Poechit, ausgeschieden. Er ist amorph, dicht, von pechsteinartigem Aussehen; tritt in linsenförmigen Einlagerungen im Roteisenstein auf, durchsetzt von kleinen Schmitzen von Halbjaspis und Hornstein; mitunter von dünnschichtiger Textur, niemals mit freien Oberflächenformen; rotbraun bis kastanienbraun, matter bis ziemlich lebhafter Fettglanz, Strich braun, undurchsichtig, im Dünnschliff durchscheinend, Bruch flachmuschelig, glatt; Härte 3,5—4, Dichte 3,695 (schwankend zwischen 3,65—3,75); hat angefeuchtet Tongeruch, haftet stark an der Zunge.

Chemische Zusammensetzung von ausgesucht reinem Material:

Kieselsäur	е.			۰	0	15,28
Tonerde.					٠	3,66
Eisenoxyd			٠	٠		49,50
Manganox	yd				٠	14,77
Kalk .						1,96
Magnesia	٠				9,	0,84
Baryumsul	fat			٠		0,86
Phosphor						0,42
Schwefel		٠			٠	0,03
Kupfer .		٠				Spur
Blei			٠			×
Zink				٠		>
Kohlensäu	re					starke Spur
Wasser .					٠	12,06
						99,38

Hiernach nimmt der Verf. an, der Pöchit sei ein Eisenmanganhydrosilikat ungefähr von der empirischen Formel  $H_{16}Fe_8Mn_2Si_3O_{29}$ . Die Zusammensetzung ist eine ziemlich konstante. Verf. möchte den Pöchit in die Gruppe Chrysokoll,

Chloropal, Hisingerit usw. einordnen, die E. S. Dana als Anhangsgruppe der Hydrosilikate behandelt. Der Pöchit dürfte eine mit dem ihn umhüllenden Roteisenerz gleichzeitige epigenetische Bildung metasomatischer Entstehung sein. Als Begleiter des Pöchit treten neben dem genannten Halbjaspis und Hornstein noch Rhodochrosit, Baryt und ged. Kupfer auf.

(Die Beschreibung und die chemische Charakteristik des Minerals legen den Gedanken nahe, daß es sich um eine zwischen dem amorphen Brauneisenerz, Stilpnosiderit, und dem Psilomelan stehenden Substanz handelt, für die ein neuer Name vielleicht nicht unzweckmäßig ist. Ein Material mit so typischen Gel-Eigenschaften als stöchiometrisches Eisenmanganhydrosilikat aufzufassen, erscheint stark hypothetisch. Ein hoher Kieselsäuregehalt ist sehr vielen Limoniten eigentümlich. Anm. d. Ref.)

### 39. R. Görgey (Wien): Die Zeolithe des Neubauerberges bei Böhmisch-Leipa (Mitt. d. naturwiss. Ver. d. Univ. Wien 1911, 9, 17).

Der Neubauerberg bei Böhmisch-Leipa ist eine ausgezeichnete Fundstelle für mehrere Zeolithminerale. Außer den schon bekannten Mineralen Natrolith, Analcim, Chabasit, Apophyllit und Gyrolith fanden sich noch Mesolith, Thomsonit, Heulandit und Phillipsit.

Mesolith in feinen Nadeln, mit Natrolith orientiert verwachsen.

Thomsonit als jüngste Mandelbildung in weißen, lockeren, asbestähnlichen Massen. Eine Analyse dieses Materials, ausgeführt von B. Mauritz, ergab:

$SiO_2$	٠		٠		42,66
$Al_2O_3$					27,53
CuO			٠		12,43
$Na_2O$			٠		4,59
$K_2O$ .					0,20
$H_2O$ .	a		٠		13,42
		St	ımı	ne	100,83

Dichte (nach der Schwebemethode in Methylenjodid und Benzol ermittelt): 2,290. Seltener auch zu kompakteren, strahligen Aggregaten vereinigt.

Phillipsit, als Auskleidung der Wandungen in Form winziger Kryställchen. Heulandit, kleine gelbliche Kryställchen von  $c = \{001\}$ ,  $b = \{010\}$ ,  $m = \{110\}$ ,  $t = \{101\}$  und  $s = \{\overline{2}01\}$  begrenzt.

An Paragenesen und Sukzessionen wurden beobachtet:

- 1. Analcim, 2. Apophyllit;
- 1. Phillipsit, 2. Analcim;
- 1. Phillipsit, 2. Chabasit, 3. Thomsonit;
- 1. Natrolith, 2. Apophyllit;
- 1. Phillipsit, 2. Gyrolith, 3. Analcim;
- 4. Gyrolith, 2. Natrolith;
- 1. Gyrolith, 2. Apophyllit. (Autorreferat.)

# 40. C. Hlawatsch (in Wien): Über einige Mineralien der Pegmatitgänge im Gneise von Ebersdorf bei Pöchlarn, N.-Ö. (Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 1911, 259).

In Pegmatitgängen, die im Gneis aufsetzen, beobachtete der Verf. die gewöhnliche Gefolgschaft: Orthoklas, wenig Plagioklas, Quarz, Muskovit, Biotit und

Turmalin, letzterer begrenzt von  $m\{10\overline{1}0\}$ ,  $a\{11\overline{2}0\}$ ,  $r\{10\overline{1}4\}$  und  $o\{02\overline{2}4\}$ . Ein grobkörniger Quarz zeigte abweichend hievon neben Quarz, Orthoklas und Oligoklas-Andesin noch graugrüne Körner von pinitisiertem Cordierit und frische hellrosa Körner und Stengel von Andalusit, ferner Biotit, Muskovit und Sillimanit.

Ref.: R. Görgey.

### 41. A. Eucken (in Berlin): Über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester Nichtmetalle (Ann. d. Phys. 1911 (4), 34, 185—221).

Methode: Die Wärmeleitfähigkeit wird im stationären Zustand beobachtet. Eine durch einen Widerstandsdraht elektrisch erwärmte Kupferplatte befindet sich zwischen zwei Platten aus der zu untersuchenden Substanz, deren Außenflächen auf konstanter Temperatur gehalten werden. Die Differenz zwischen der Temperatur des Heizkörpers und der Außentemperatur wird durch Thermoelemente gemessen. Durch geeignet ausgewählte Temperaturbäder konnten die Messungen über einen weiten Temperaturbereich (+ 100 bis - 190) ausgedehnt werden.

Resultate: Leitfähigkeit  $\Delta = \frac{\text{cal}}{\text{cm grad sec}}$ .

I. Krystalle.

Tem- pera- tur	Flußspat	Quarz  Axe	Quarz L Axe	Sylvin	Steinsalz	Kalkspat⊥Axe	Quarz- glas
10,00	0,04940	0,024 5	0,013 33	0,011 76	0,014 59	0,008 52	0,004 57
0	0,024 68	0,032 5	0,017 31	0,016 65	0,046 67	0,010 26	0,003 32
- 78	0,036 0	0,0467	0,024 09	0,024 85	0,024 95	0,04377	0,00277
-185		0,444 3			-	-	
-190	0,0932	0,447	0,0586	0,050 2	0,0636	0,0378	0,004 58

### Weitere Versuche:

Temperatur	Sylvin (kleiner Kryst.)	Natrium- chlorat	Kalium- chromalaun	Rohrzucker
0° — 78	0,0463	0,002 665 0,003 77	0,004 325	0,001 39 0,001 88

### II. Jenaer Gläser.

Tem- pera- tur	O <sub>3572</sub> Borosilikat- crown	O <sub>3832</sub> Borosilikat- prismen- crown	O <sub>3453</sub> Boro- silikat- crown	O <sub>118</sub> Gewöhn- liches Flint	O <sub>102</sub> Schweres Flint	O <sub>165</sub> Schweres Flint	S <sub>399</sub> Borat- flint	S <sub>367</sub> Phosphatcrown
100°	0,003 243		_		_	_		_
0	0,002 796	0,002 825	0,002 675	0,004 900	0,004 867	0,001 698	0,004 803	0,001 796
78	0,002 532					-	_	_
190	0,004 484	0,001 195	0,001 182	0,000 865	0,000 854	0,000 807	0,000 864	0,000 877

### III. Verschiedene Substanzen.

Tem- pera- tur	Schwefel, rhom- bisch krystalli- nisch	Schwefel, siedend in die Form gegossen, großenteils amorph; plastisch		Paraffin	Naphtalin	Oxal- säure wasser- frei krystalli- nisch		-Naphtol- iureester
100°	_	_				_	_	, -
0	0,000 700	0,000 470	0,000 374	0,000 688	0,000 900	0,002 772	0,000 482	***
<del>- 78</del>	_	_	0,000 365	0,000 887	0,001 224	0,002 980	0,000 499	0,000 308
190	0,004 522	0,000 387	0,000 330	0,000 828	0,002 820	0,004 98	0,000 610	0,000 269

- 1. Unter den festen Nichtmetallen zeigen Krystalle und amorphe Substanzen (Gläser) ein durchaus verschiedenes Verhalten: Die Leitfähigkeit der Krystalle nimmt mit steigender Temperatur stark ab; jene der amorphen Körper nimmt mit steigender Temperatur zu.
- 2. Die Änderung der Leitfähigkeit der Krystalle erfolgt sehr nahe umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, d. h. der thermische Widerstand steigt nahezu proportional der absoluten Temperatur.
- 3. Auf den Absolutwert der Leitfähigkeit eines Krystalles bei einer bestimmten Temperatur scheint das Krystallsystem, dem er angehört, keinen Einfluß auszuüben. Der Absolutwert der Leitfähigkeit ist um so größer
  - a) je kleiner die Anzahl der Atome im Molekül ist;
- b) je höher der Schmelzpunkt liegt. Krystalle, welche aus zwei- oder drei-atomigen Molekülen bestehen, besitzen beim Schmelzpunkt angenähert die gleiche Leitfähigkeit. Aus dieser Relation ergibt sich noch folgendes: Da der Schmelzpunkt durch molekulare Eigenfrequenz, Atomvolumen und Molekulargewicht bedingt ist (Lindemann), zeigt sich demnach auch ein empirischer Zusammenhang zwischen diesen Größen und der thermischen Leitung.
- 4. Krystallinische Substanzen zeigen ein ähnliches Verhalten wie Krystalle; jedoch ist hier der Absolutwert der Leitfähigkeit und die Temperaturabhängigkeit geringer als bei Krystallen. Diese Erscheinung läßt sich durch das Auftreten thermischer Widerstände zwischen den einzelnen kleinen Krystallen erklären. Der Autor hebt besonders hervor, daß Substanzen, deren molekulare Eigenschwingungen sich nicht elektromagnetisch bemerkbar machen (Reststrahlen), z. B. Schwefel und Naphtalin), als Krystalle angenähert die gleiche Temperaturabhängkeit besitzen wie die anorganischen Salze.
- 5. Bei den amorphen Körpern scheint die Art der Temperatur-Abhängigkeit ähnlich der der spezifischen Wärme zu sein. Der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit amorpher Körper ist stets —, zum Teil erheblich geringer als der des chemisch gleichen Krystalles; z. B. leitet Quarzglas bei 0° 7,5 mal, bei 190° sogar 55 mal schlechter als Quarzkrystall. Ref.: K. Stöckl.
- 42. A. Eucken (in Berlin): Die Wärmeleitfähigkeit einiger Krystalle bei tiefen Temperaturen (Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, 829—835. Physikal. Z. S. 1911, 12, 1005—1008. Vortrag 83. Vers. D. Naturf. u. Ärzte Karlsruhe).

Die im vorhergehenden Auszuge geschilderten Versuche wurden bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs fortgesetzt. Untersucht wurden Bergkrystall

(LAxe) und Sylvin; es ergab sich, wie schon bei den früheren Versuchen, daß die Wärmeleitfähigkeit der Krystalle mit abnehmender Temperatur zunimmt. Besonderes Interesse bietet die Wärmeleitfähigkeit des Diamanten: Diese wurde bei den sehr tiefen Temperaturen als sehr groß gefunden (etwa 0,5, wenn die des Silbers = 4 gesetzt ist); sie ist hier nur wenig von der Temperatur abhängig. Theoretisch ist dieses Ergebnis aus folgendem Grunde wichtig: Nernst hatte gefunden, daß die spezifische Wärme des Diamanten bei der Temperatur flüssigen Wasserstoffs verschwindend klein ist, d. h. in der Nähe des absoluten Nullpunktes führt die weitaus größte Mehrzahl der Atome keine Wärmebewegungen mehr aus. Wenn nun aber die Atome eines Körpers sich selbst nicht bewegen, sollte man zunächst erwarten, daß auch eine Wärmeübertragung nicht mehr möglich ist. Aus der Tatsache aber, daß Diamant bei den tiefsten Temperaturen noch sehr gut leitet, muß man schließen, daß die Intensität der Bewegung der Moleküle im festen Körper mit der Wärmeübertragung nicht im Zusammenhange steht.

Als amorphe Substanz wurde Fensterglas untersucht. Die Wärmeleitfähigkeit nahm mit sinkender Temperatur bis zur Temperatur der flüssigen Luft stark ab, von da jedoch bis zur Temperatur flüssigen Wasserstoffs nur mehr wenig, etwa noch um 10%. Man kann hier vermuten, daß die Leitfähigkeit einem konstanten Endwert zustrebt.

Ref.: K. Stöckl.

43. Paul Kaemmerer (in Dresden): Über die Interferenzerscheinungen an Platten optisch aktiver, isotroper, durchsichtiger Krystalle im konvergenten, polarisierten Lichte (Neues Jahrb. f. Mineral., Geol., Palaeont. 1911, 2, 20—29).

Will man im Nörremberg'schen Polarisationsapparat die Interferenzerscheinungen im konvergenten, polarisierten Lichte an planparallelen Platten von Natriumchlorat (dem Hauptbeispiel optisch aktiver, isotroper Krystalle) studieren, so sucht man vergebens darnach; man sieht scheinbar das gleiche wie im parallelen Lichte. Die Gründe dafür aufzudecken, ist Aufgabe vorliegender Untersuchung. —

Wenn linear polarisiertes Licht auf den Krystall fällt, so entstehen durch Brechung zwei Wellen im Krystall, die sehr nahe die gleiche Intensität haben. An jeder Stelle der Austrittsfläche verlassen zwei Wellen den Krystall, die gleiche Intensität und als Schwingungsform zwei gleichgroße Ellipsen von gleicher Orientierung und entgegengesetztem Rotationssinn haben. Außerdem besitzen sie eine Phasendifferenz  $\delta$ , welche von der Plattendicke abhängt. (Die Intensitätsänderungen beim Eintritt und Austritt bedingen, daß die Schwingungsform elliptisch, nicht linear ist.) Die aus dem Krystall austretenden Schwingungen setzen sich überall zu einer linear polarisierten (in den Grenzen der Annäherung) zusammen. In einer beliebigen Einfallsebene ändert sich das Azimut des den Krystall verlassenden Lichtes so, daß es sich mit wachsendem Austrittswinkel stetig dreht. Dasselbe Azimut wird wieder erreicht, wenn die Phasendifferenz  $\delta$  der elliptischen Wellen um 2π, der Gangunterschied γ um eine Wellenlänge λ zugenommen hat. Wegen der Isotropie von Natriumchlorat ist das Verhalten in konzentrischen Kreisen (Mittelpunkt: Fußpunkt des Einfallslotes) überall das gleiche. Bei Betrachtung mit einem analysierenden Nikol hat man also, wenn homogenes Licht benutzt wird, konzentrische dunkle Kreise, überall, wo das Azimut des analysierten Lichtes senkrecht zum Nikolazimut steht. Diese Interferenzkurven sind sowohl

Kurven gleichen Gangunterschiedes wie Kurven gleicher Polarisationsrichtung (Isogyren). — Wenn der Krystall rechtsdrehend ist, so erweitern sich beim Rechtsdrehen des Analysators die Kreise; ist der Krystall linksdrehend, so verengern sich die Kreise und verschwinden in der Mitte. — Bei Beleuchtung mit weißem Lichte treten die entsprechenden Farbenerscheinungen auf. — Unter keinen Umständen treten dunkle Kreuze oder Spiralen auf. — Rechts- und linksdrehende Krystalle kann man am Wandern der Interferenzkurven unterscheiden. —

Um die Betrachtungsmöglichkeit dieser Interferenzkurven zu diskutieren, betrachtet der Verf. eine Natriumchloratplatte von 20 mm Dicke. Es ergibt sich, daß infolge der geringen Doppelbrechung der natürlich aktiven isotropen Körper bei Benutzung gewöhnlicher Polarisationsapparate diese Interferenzkurven im Gesichtsfelde sich nicht bilden können. Demnach können auch die charakteristischen Abweichungen von den Erscheinungen im parallelen polarisierten Lichte nicht beobachtet werden. Auch wenn man diese Körper nicht in Luft, sondern in einer starkbrechenden Immersionsflüssigkeit (Monobromnaphthalin) beobachten würde, so wären doch, wenn man eine für konvergentes Licht charakteristische Interferenzerscheinung hervorbringen wollte, Krystallplatten und Apparate von solchen Dimensionen nötig, daß sie das übliche und praktisch erreichbare Maß bei weitem überschreiten würden.

44. F. Paschen (in Tübingen): Über die Dispersion des Quarzes im Ultrarot (Ann. d. Phys. 1911 (4), 35, 1005—1009).

Teils optisch, teils bolometrisch wurden die Brechungsexponenten n des Quarzes in der Richtung der Axe für eine Reihe von sichtbaren und ultraroten Linien bestimmt. Die bolometrischen Messungen wurden im Bereiche der Wellenlängen von  $He(\lambda=0,66784\,\mu): n=1,541545$  bis  $\lambda=3,09393\,\mu: n=1,49703$  durchgeführt. Ref.: K. Stöckl.

45. Erik Liebreich (in Berlin): Über die Veränderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur im ultraroten Gebiete bei Steinsalz, Sylvin und Fluorit (Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, 1—18).

Für den Temperaturunterschied von 400°-Zimmertemperatur wurden die Temperaturkoeffizienten der Brechungsexponenten für Wellenlängen zwischen 0,589  $\mu$  und 8,85  $\mu$  (bzw. bei Sylvin noch für die Reststrahlen von Quarz 24,0  $\mu$ ) bestimmt. Methode: Zwei Spektrometer werden hintereinander aufgestellt: sie werden, wenn beide Prismen Zimmertemperatur haben, auf die gleiche Wellenlänge eingestellt. Sodann wird die Temperatur des Prismas des ersten Spektrometers (durch elektrische Heizung) erhöht; das andere Prisma behält Zimmertemperatur. Die nunmehr geänderte Brechung des erwärmten Prismas lenkt den Strahl etwas anders ab als früher; infolgedessen ist der aus dem zweiten Spektrometer austretende homogene Strahl in seiner Intensität sehr geschwächt. Man muß infolgedessen den Spektrometerarm um einen bestimmten Winkel drehen, bis wieder die gleiche Intensität des aus dem zweiten Spektrometer austretenden Strahles erreicht wird. Aus dieser Verschiebung wird die Änderung von n ermittelt. Bei den Untersuchungen im ultraroten Gebiet trat an die Stelle des Auges das Thermoelement eines Radiomikrometers. - Resultate: Bei den drei untersuchten Krystallen Flußspat, Steinsalz, Sylvin ergeben Temperaturerhöhungen verkleinerte Brechungsexponenten, d. h. die Temperaturkoeffizienten

sind im sichtbaren und ultraroten Gebiet negativ. — Im Gegensatz zum sichtbaren Gebiet nehmen die absoluten Beträge der Temperaturkoeffizienten im ultraroten Gebiete mit zunehmender Wellenlänge langsam ab (für 21  $\mu$  ist die Änderung nur mehr äußerst gering). — Der absolute Wert der Temperaturkoeffizienten nimmt mit der Temperatur zu. — Die Beträge der Temperaturkoeffizienten der drei Krystalle nehmen ihre größten negativen Werte im roten Teile des sichtbaren Spektrums an. Die Dispersion wird durch Temperaturerhöhung geändert und zwar so, daß sie bei allen drei Substanzen im Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet vergrößert, im Ultrarot dagegen verringert wird.

Diese Erscheinungen werden erklärt:

4. Durch die Änderung des Brechungsexponenten, wie sie durch die Dichte-

änderung des Prismas hervorgerufen wird.

2. Durch eine Einwirkung des ultraroten Absorptionsgebietes; hier sind zweierlei Fälle möglich: entweder wird es bei der Erwärmung nach den längeren Wellen hin verschoben, oder es wird in der Form so verändert, daß es bei höheren Temperaturen weniger scharf wird. Der Verf. sagt: »Die erste der beiden Möglichkeiten ist wahrscheinlicher. Doch kann möglicherweise auch beides gleichzeitig der Fall sein. « Ref.: K. Stöckl.

46. Erik Liebreich (in Berlin): Über die optischen Temperaturkoeffizienten für Steinsalz, Sylvin und Fluorit im Bereiche der tieferen Temperaturen

(Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, 700-712).

Die Methode war die gleiche wie in der vorstehend besprochenen Arbeit. Die Temperaturerniedrigung durch Kohlensäurekühlung des einen Prismas war etwa bis —  $30^{\circ}$  C (bei Fluorit bis  $52^{\circ}$ , bei Sylvin bis  $50^{\circ}$ , bei Steinsalz  $46^{\circ}$  unter Zimmertemperatur). Resultate: Der absolute Wert des Temperaturkoeffizienten wird mit abnehmender Temperatur kleiner (Resultat wie in obiger Arbeit). — Der Temperaturkoeffizient von Steinsalz erreicht zwischen 4 und  $4,25~\mu$ ; der von Sylvin zwischen 2 und 3  $\mu$ ; der von Fluorit zwischen  $0,8~\mu$  und  $0,9~\mu$  ein Minimum.

Ref.: K. Stöckl.

47. H. Rubens (in Berlin): Über langwellige Reststrahlen des Kalkspates (Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, 102—110).

Im Gebiete sehr großer Wellen reflektiert Kalkspat zwei Schwingungen metallisch, nämlich solche von der Wellenlänge 93,0  $\mu$ 

116.1 u.

Die Kalkspatstücke, an denen man das Licht zur Gewinnung der Reststrahlen reflektieren ließ, waren natürliche Spaltstücke. Ref.: K. Stöckl.

48. Vsévolod Fréedericksz (in Göttingen): Dispersion und Absorption in Chrom und Mangan für das sichtbare und ultraviolette Spektrum (Ann.

d. Phys. 4944 (4), 34, 780-797).

Die Arbeit ist im Voigt'schen Laboratorium gemacht und stellt einen weiteren Schritt zur Erforschung der optischen Konstanten der Metalle dar. Die Untersuchung gründet sich auf Beobachtung von Haupteinfallswinkel und Hauptazimut. — Der benutzte Chromspiegel, etwa 3 qcm groß, war aus einem massiven Stück metallischen Chroms geschnitten, ähnlich der Manganspiegel. Die Untersuchung erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von  $\lambda=2570$  bis  $\lambda=6680$ . Einige interessante Beispiele für die ermittelten Brechungsindices n und Absorptionsindices n enthält folgende Tabelle:

λ	Chi	rom	λ	Mar	Mangan		
	n	×		n	ж		
2570	1,641	2,250	2570	0,664	4,794		
2750	1,268	2,445	2740	0,762	4,667		
2980	1,205	2,226	2970	4,005	4,580		
3250	1,259	2,344	3250	1,026	1,748		
3400	1,259	2,348	3400	1,023	4,75		
3470	1,422	2,115	3470	1,102	4,75		
3980	1,720	2,127	3970	1,293	1,82		
4440	2,363	4,880	4390	1,535	4,794		
5330	3,452	1,408	5320	1,846	4,770		
5880	3,594	1,261	5880	2,246	1,67		
6680	3,284	1,344	6680	2,619	4,548		

Aus diesen Zahlen sehen wir: Der Brechungsexponent für Chrom erreicht ein Minimum bei  $\lambda=2980$ , ein Maximum bei  $\lambda=5880$ ;  $\kappa$  erreicht an dieser Stelle ungefähr sein Minimum, während in der Nähe von 2750  $\kappa$  das Maximum hat (Gebiet der anomalen Dispersion). — Der Brechungsexponent von Mangan ist im Gebiete der kürzesten, untersuchten Wellen  $\lambda=2570$  bis 2740 kleiner als 1. Für  $\lambda=3250$  haben wir n=1,026; für  $\lambda=3400$  n=1,023;  $\lambda=3470$  n=1,102; also auch ein Gebiet schwacher anomaler Dispersion.

Ref.: K. Stöckl.

49. Otto Reinkober (in Berlin): Über Absorption und Reflexion ultraroter Strahlen durch Quarz, Turmalin und Diamant (Ann. d. Phys. 1911 (4), 34, 343-373).

Vorliegende Arbeit prüft krystallinischen Quarz und Turmalin auf Dichroismus der Reflexion; ferner wurde die Reflexion und die Durchlässigkeit von amorphem Quarz und von Diamant untersucht. Die Versuche erstrecken sich über das Wellenlängengebiet von 1  $\mu$  bis 15  $\mu$ , teilweise bis 18  $\mu$ . — Die Messungen der ultraroten Strahlung erfolgte mit Hilfe einer sehr empfindlichen linearen Vakuumthermosäule (Eisenkonstantandrähte von 21 µ Stärke). Optische Anordnung: Lichtquelle: Glühkörper eines großen Nernstbrenners, der mit einem Strom von 1 Amp. brannte. Ein Silberhohlspiegel wirft die Strahlung auf den Spalt eines Spektrometers; die spektrale Zerlegung der Strahlung geschah durch ein großes Rubens-Spiegelspektrometer mit Wadsworth-Einrichtung: Silberhohlspiegel 5 cm Durchmesser, 35 cm Brennweite; Prismen: Fluoritprisma von 4,4 × 5,6 cm Fläche, brechender Winkel 53° 49' und Steinsalzprisma: 4,7 × 5,3 cm Fläche und 44° 39' brechender Winkel. Das Fluoritprisma für 1 μ bis 9 μ; das Steinsalzprisma für 9 μ bis 15 μ. — Um die Strahlung linear zu polarisieren, wurde ein Spiegel aus Selen in seiner amorphen glasigen Modifikation benutzt.

Reflexion von krystallinischem Quarz bei Reflexion von natürlichem Lichte an einer senkrecht und an einer parallel zur Axe geschnittenen Quarzplatte. Bei der Reflexion an der senkrecht zur Axe geschnittenen Platte schwingt der elektrische Vektor der Lichtschwingung senkrecht zur optischen Axe des Krystalles — abgesehen von einer durch nicht ganz senkrechte Inzidenz hervorgerufenen parallelen Komponente. Bei der Reflexion (von natürlichem Lichte)

an einer parallel zur Axe geschnittenen Platte kommen der senkrecht und parallel zum Hauptschnitt schwingende Vektor mit gleichen Komponenten zur Wirksamkeit, sodaß man aus den an beiden Platten gemessenen beiden Reflexionskurven die des im Hauptschnitt schwingenden Strahles in einfachster Weise berechnen kann. Resultate: Im Wellenlängengebiet von 1 μ bis 7,5 μ zeigt der Krystall normale Reflexion, die von 4,5 % bis 0 % abnimmt. Gebiet metallischer Reflexion mit dem Maximum bei 8,5  $\mu$ . Dieses Maximum findet sich sowohl bei dem || wie | zur Krystallaxe schwingenden Strahl. zur Krystallaxe schwingende Strahl hat darauffolgend ein scharfes Minimum. Beide Strahlen haben dann scharfe Maxima bei 8,90 μ und 9,05 μ (Hauptgehiet metallischer Reflexion). Der | Hauptschnitt schwingende Strahl hat noch ein besonderes Maximum bei 8,70  $\mu$ . — Von 9,3  $\mu$  bis 12  $\mu$  zeigt sich zuerst ein sehr steiler, dann allmählicher Abfall der Reflexionskurven. Zwischen 12 u und 13 u ist ein Gebiet stärkerer Reflexion. »In diesem Gebiet tritt der Dichroismus des Krystalles besonders deutlich zutage, insofern, als der eine der beiden hier gefundenen außerordentlich scharfen Reflexionsstreifen bei 12,52 u nur dem senkrecht, der andere bei 12,87 \u03c4 nur dem parallel der Krystallaxe schwingenden Strahl angehört.« — Bei 14,55  $\mu$  ist ein schwaches Maximum des senkrecht zum Hauptschnitt schwingenden Strahles.

Reflexion von amorphem Quarz. Untersucht wurde eine 2 mm starke, gut plangeschliffene Platte aus geschmolzenem Quarz, deren Rückseite mit Mattlack geschwärzt war. Im Gegensatz zu krystallinischem Quarz zeigt Quarzglas ein verhältnismäßig einfaches Reflexionsspektrum. Von 1  $\mu$  bis 7,5  $\mu$  nimmt das Reflexionsvermögen stetig ab, wie es normaler Dispersion entspricht. Bei 8,90  $\mu$  hat amorpher Quarz ein scharfes Reflexionsmaximum von 65 %; bei 8,30  $\mu$  ist ein schwächeres Maximum. Das Maximum bei 8,90  $\mu$  fällt fast genau zusammen mit jenem bei krystallinischem Quarz. Bis 45  $\mu$  hat man nur noch ganz schwache Erhebungen bei 42,6  $\mu$  und bei 44,6  $\mu$  (beide entsprechen Reflexionsgebieten des krystallinischen Quarzes).

Durchlässigkeit von amorphem Quarz. 4. Quarzplatte von 0,07 mm im Mittel dick. Von 4  $\mu$  bis 4  $\mu$  steigt die Durchlässigkeit langsam von 90 auf 94%; zwischen 4,2  $\mu$  und 4,6  $\mu$  ist ein schwaches Minimum. Bei 5  $\mu$  hat die Durchlässigkeitskurve einen steilen Abfall, bei 5,7  $\mu$  und 6,5  $\mu$  ausgeprägte Maxima. Von 7  $\mu$  bis 8  $\mu$  nimmt die Durchlässigkeit ab und ist im Gebiete starker Reflexion zwischen 8  $\mu$  und 40  $\mu$  sehr klein. Bei 44  $\mu$  Durchlässigkeitsmaximum; zwischen 42  $\mu$  und 43  $\mu$  hat die Durchlässigkeit den niedrigen Betrag von 4—5%.

Reflexion von Turmalin. Die Reflexionsmessungen wurden an einer parallel zur Axe geschnittenen dunkelgrünen Turmalinplatte von 7 mm Dicke ausgeführt. Die Strahlung wurde durch Reflexion an einem Selenspiegel linear polarisiert, sodaß die Reflexe der senkrecht und der parallel zur Krystallaxe schwingenden Strahlen direkt gemessen werden konnten, indem die Axe des Krystalles einmal horizontal, einmal vertikal gestellt wurde. Resultate: 4. Die Theorie verlangt, daß das Reflexionsvermögen einer parallel zur Axe geschnittenen Platte für natürliches Licht der Mittelwert der Reflexionsvermögen der senkrecht und parallel zur Axe schwingenden Strahlen sei. Die graphische Darstellung zeigt, daß diese Forderung mit befriedigender Genauigkeit erfüllt ist. 2. In dem kurzwelligeren Teile des Spektrums weist zuerst bei 4  $\mu$  der Krystall für den e-Strahl ein schwächeres Reflexionsvermögen auf, wie für den o-Strahl. Die Reflexionskurve für den o-Strahl erreicht bei 7  $\mu$  fast den Wert 0. Der

Auszüge. 417

parallel der Axe schwingende Strahl hat zwischen 1  $\mu$  und 7  $\mu$  mehrere Stellen schwacher normaler Reflexion, und zwar bei 2,95  $\mu$ , 5,8  $\mu$ , 6,6  $\mu$ . 3. Für die Schwingungen, welche normale Reflexion erfahren, ist die Platte vollkommen undurchlässig. Dies wurde an einer Platte von  $\frac{1}{10}$  mm Dicke nachgewiesen, welche für den  $\parallel$  Axe schwingenden Strahl, Wellenlänge 2,9  $\mu$ , vollkommen undurchlässig ist. Der  $\perp$  Krystallaxe schwingende Strahl wird von dieser  $\frac{1}{10}$  mm dicken Platte im Betrage von 30 % durchgelassen. 4. Noch viel stärkeren Dichroismus im Reflexionsspektrum zeigt Turmalin im Wellenlängengebiet jenseits 7  $\mu$ . Reflexionsmaxima des senkrecht zur Axe schwingenden Strahles bei (die stärksten Maxima sind unterstrichen): 7,43  $\mu$ , 7,7  $\mu$ , 9,0  $\mu$ , 10,1  $\mu$ , 14,0  $\mu$ . Reflexionsmaxima des parallel zur Axe schwingenden Strahles bei: 2,95  $\mu$ , 5,8  $\mu$ , 6,6  $\mu$ , 7,5  $\mu$ , 9,0  $\mu$ , 9,55  $\mu$ , 10,45  $\mu$ , 12,75  $\mu$ , 14,2  $\mu$ .

Reflexion und Durchlässigkeit von Diamant. Die Untersuchung wurde ausgeführt an einem vollkommen wasserklaren, fehlerfreien Stein von 14,8 Karat (Fundort Südafrika); die reflektierende Vorderfläche hatte 18,5 mm Länge, 7,4 mm größte Breite. Das Reflexionsvermögen von Diamant ist in dem ganzen untersuchten Gebiete von 1  $\mu$  bis 18  $\mu$  konstant, ungefähr gleich 16,5%. Eine Stelle selektiver Reflexion ist nicht vorhanden. — Die Durchlässigkeit wurde an einer Diamantplatte von 1,26 mm Dicke gemessen. Resultat: Im allgemeinen besitzt Diamant hohe Durchlässigkeit für Wärmestrahlung, 69—70%1); ein breiter, komplexer Absorptionsstreifen ist zwischen 2,6  $\mu$  und 6,5  $\mu$  vorhanden, der seine größte Höhe bei 5,0  $\mu$  hat; ein schwaches Minimum der Durchlässigkeit ist bei 14,4  $\mu$  vorhanden.

Ref.: K. Stöckl.

50. E. Bose (in La Plata): Experimentalbeitrag zur Schwarmtheorie der anisotropen Flüssigkeiten (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 60—62). Fortsetzung von: Physik. Zeitschr. 1909, 10, 230.

Das Phänomen magnetischer Klärung anisotroper Flüssigkeiten zeigen: Anisaldazin; Paraazoxyanisol; Paraazoxyanisolphenetol; die anisotrop-flüssigen Gemische von Anisalpropionsäure mit Anissäure. Bei Cholesterylbenzoat zeigt sich keinerlei Klärung, selbst wenn ein Feld von 9000 Einheiten benutzt wird. — Nähere Einzelheiten werden über die Versuche mit Anisaldazin mitgeteilt. Schichten von 0,5—4 mm Anisaldazin werden schon von einem Felde von 600 Gauß geklärt; allerdings nur langsam. Hat das Feld einige Tausend Einheiten, so ist die Wirkung momentan. Die magnetischen Kräfte orientieren die Schwärme, welche vorher infolge der Wärmebewegung ungeordnet waren; hört das Magnetfeld auf, so tritt allmählich wieder die regellose Lagerung ein. Bei diesen Versuchen war das magnetische Feld parallel zur Sehrichtung. In der Richtung transversal zum Felde war — auch mit Feldstärken bis zu 4000 Einheiten — keinerlei Anzeichen einer Klärung zu beobachten. Ref.: K. Stöckl.

51. Georg Wulff (in Moskau): Über die sogenannten Kern- und Konvergenzpunkte der »krystallinisch-flüssigen Phase von Paraazoxyphenetol« (Ann. d. Phys. 1911 (4), 35, 182—185).

Die »Kernpunkte« sieht man im Heizmikroskop, wenn man eine Schicht von Paraazoxyphenetol langsam abkühlen läßt; es bilden sich Tropfen, die in der

<sup>1)</sup> D. h. fast der höchste Wert, der bei Berücksichtigung der Reflexion an beiden Grenzflächen möglich ist.

Auszüge.

Mitte ein kreisrundes dunkles Feld zeigen, dessen Mittelpunkt noch dunkler ist; dieser wird von Lehmann Kernpunkt genannt. Fließen Tropfen zusammen, so bildet sich eine kontinuierliche Masse, in der außer den Kernpunkten weitere dunkle (viereckige, quadratische) Gebilde, die Konvergenzpunkte, auftreten.

Diese Kern- und Konvergenzpunkte zeigen nach Wulff folgende Eigenschaften:

- 1. Sie sind Verdichtungen in der flüssigen Masse, da sie der Bewegung der kleinen, durch Strömungen mitgerissenen Körperchen einen unüberwindlichen Widerstand leisten.
- 2. Das durch die Kern- und Konvergenzpunkte durchgegangene Licht erweist sich polarisiert. Wenn man den Analysator oder Polarisator einschaltet, so merkt man innerhalb der runden und quadratischen Felder der Kern- und Konvergenzpunkte einen diametralen dunklen Balken. Dreht man den Analysator, so drehen sich auch die Balken, doch geht diese Drehung in den Kernpunkten im Sinne der Drehung des Nikols vor sich, in den Konvergenzpunkten ist sie entgegengesetzt.
- 3. Die Kern- und Konvergenzpunkte sind kettenartig geordnet, wobei immer zwischen zwei Kernpunkten ein Konvergenzpunkt eingeschaltet wird.
  - 4. Die Kern- und Konvergenzpunkte ziehen sich gegenseitig an«.

Alle diese Erscheinungen erklärt Wulff »durch die Annahme, daß die sogenannte trübe Phase von Paraazoxyphenetol eine kolloidale Lösung ist, deren Suspension an der Oberfläche der Flüssigkeit ein kapillares Häutchen bildet und zu Koagulationsgebilden von eigenartiger Struktur sich zusammenzuziehen fäbig ist, die mit dem Häutchen in Verbindung stehen. Diese Koagulationen rufen im Häutchen und in der Flüssigkeit Spannungen hervor, und werden selbst unter der Wirkung der Spannungen gebildet.« Das Verhalten der Kernpunkte im polarisierten Lichte läßt sich durch diese Spannungen, welche meridional durch die Kernpunkte verlaufen, erklären. — Der Berührungspunkt O zweier zusammenfließender Tropfen wird Spannungen ausgesetzt, welche in der Nähe von O als ein System rechtwinkeliger Hyperbeln angesehen werden. Die sich so bildende Koagulation hat eine hyperbolische Struktur; es wird gezeigt, daß dadurch eine Drehung des zentralen Balkens bedingt wird, welche der Drehung des Analysators entgegengesetzt ist.

# 52. G. Vieth (in Halle a. S.): Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes auf krystallinisch-flüssige Substanzen (Phys. Zeitschr. 1914, 12, 546—547).

- 4. Der Verf. beobachtete eine Klärung der trüben Phasen von Äthoxybenzalamino- $\alpha$ -Methylzimtsäureäthylester und von Äthoxybenzalamino- $\alpha$ -Äthylzimtsäureäthylester in einem starken Magnetfelde, Schichtdicke 0,03 mm.
- 2. Einfluß der Kraftlinien beim Wachstum der einzelnen Phasen. Feld von 14000 Gauß. Beim Methylester und Äthylester zeigte sich eine sehr auffällige Beschleunigung des Wachstums der ersten krystall.-flüssigen Phase, beim ersteren mehr, beim Äthylester weniger. Wenn während des Wachstums des Methylesters das Feld einige Male ein- und ausgeschaltet wird, so sieht man auch nachträglich noch, welcher Teil ohne Einwirkung des Magnetfeldes (körnige Absätze) und welcher Teil unter Einwirkung des Feldes (klare Streifen) gewachsen war. Bei Beobachtung im polarisierten Lichte sieht man, wie die erste krystall-flüssige Phase nicht in scharfer Randbegrenzung wächst, sondern in mehreren

dunklen und hellen Streifen von abnehmender Intensität. Unter Einwirkung des Feldes ist die Grenze ganz schaff. Beim Äthylester zeigten sich diese Einflüsse nicht. — Zum Schlusse versuchte der Verf. die Erscheinung auf Grund der Bose'schen Schwarmtheorie zu erklären.

Ref.: K. Stöckl.

- 53. H. v. Wartenberg: Zur Kenntnis der krystallinen Flüssigkeiten (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 837—839). Bemerkungen zu meiner Arbeit über krystalline Flüssigkeiten (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 1230).
- 1. In einem Felde von 7200 Gauß zeigt p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol (Schichtdicken 1,8 bzw. 2,5 mm), wenn die Kraftlinien in der Sehrichtung verliefen, eine Aufhellung der trüben krystall.-flüssigen Phase. Mit dieser Aufhellung ist eine Doppelbrechung verbunden, was ja Nernst als Experimentum Crucis« gefordert hatte, wenn Bose's Schwarmtheorie gelten soll. Im konvergenten Lichte zwischen gekreuzten Nikols zeigte sich das Kreuz mit den Ringen einaxiger Krystalle. Der Charakter der Doppelbrechung ist bei p-Azoxyanisol positiv. Die Abhängigkeit des Klärungspunktes von der Temperatur wird durch das äußere Magnetfeld nicht beeinflußt, wie es die Theorie erfordert.

Im parallelen Licht zeigt p-Azoxyanisol im trübflüssigen Gebiet beim Einschalten des Magnetfeldes starke Aufhellung.

Bei Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien zeigten beide Substanzen nach Einschaltung des Feldes nicht nur keine Aufhellung, sondern im Gegenteil deutliche Verdunkelung. Die Verdunkelung ist von Bose schon durch theoretische Überlegungen als möglich erörtert worden. Bose schreibt (Phys. Zeitschr. 1914, 12, S. 64): »Im Falle, daß die Schwarmaxen Richtungen kleinster Permeabilität sind oder Diamagnetismus der Einzelmoleküle vorliegt, ist vorauszusehen, daß die Klärung parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien stark verschieden ausfällt, bzw. in der letzteren Richtung überhaupt ausbleiben könnte. In Richtung der Kraftlinien passierendes Licht wird alsdann nämlich wesentlich nur an Schwarmgrenzflächen Diffusion erleiden, die einer Kreuzung zweier Schwärme entsprechen, nicht mehr an solchen, die der Berührung zwischen polaren und seitlichen Schwarmgrenzen entsprechen. Da aber im letzteren Falle der Sprung in den Brechungsindices an der Schwarmgrenze viel größer sein wird, als im Falle seitlichen Kontaktes gekreuzter Schwärme, wird die diffuse Zerstreuung von in Richtung der Kraftlinien eintretendem Licht viel geringer sein und daher eine wenigstens teilweise Aufhellung in longitudinaler Richtung zu beobachten sein. In der senkrechten Richtung wird unter Umständen, falls nicht durch die magnetischen Richtkräfte eine erhebliche Zunahme der mittleren Schwarmgröße erfolgt, möglicherweise durch das Feld sogar eine merkliche Erhöhung der Undurchsichtigkeit (Zunahme der diffusen Zerstreuung) eintreten können.« Soweit Bose.

Oberhalb des Klärungspunktes fand v. Wartenberg beim Einschalten des transversalen Feldes keine Veränderung.

Ad. 2. Hier erkennt v. Wartenberg die Priorität ähnlicher Versuche von Mauguin (siehe folgenden Auszug) an. Er schreibt unter anderem: »Da Herr Mauguin im Gegensatz zu mir durch sorgfältige Reinigung der Glaströge kapillare Richtkräfte vermied, gelang ihm auch bei Beobachtung L zu den Kraftlinien ein Verhalten der Flüssigkeit zu konstatieren, das genau dem eines einaxigen Krystalles entsprach, den man senkrecht zur optischen Axe untersucht.«

Ref.: K. Stöckl.

54. Ch. Mauguin (Paris): Über O. Lehmann's flüssige Krystalle (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 1011-1015. - Vortr. 83. Vers. D. Naturf. u. Arzte, Karlsruhe).

Der zusammenfassende Vortrag behandelt:

1. Die homogenen flüssigen Krystalle, deren optische Orientierung in ihrer ganzen Ausdehnung einheitlich ist. Paraazoxyphenetol; genaue Beschreibung der Erscheinungen. Mauguin's Beobachtungen bestätigen die Auffassung von Lehmann: »Jeder schmelzende feste Krystall hinterläßt auf Objektträger und Deckglas je eine dunne Schicht gleich orientierter Molekule, welche selbst nach dem Übergang in die isotrope Schmelze erhalten bleibt, falls die Erhitzung nicht zu weit getrieben wurde. Diese dunnen krystallinischen Schichten bewirken die Orientierung der Moleküle in den angrenzenden flüssig-krystallinischen Tafeln«. Es werden sodann die Erscheinungen beschrieben, die auftreten, wenn während der Beobachtung die Dicke des Präparates beliebig geändert wird, indem das Deckglas beliebig gehoben oder gesenkt wird. »Trotz der Bewegung, die hierdurch in der Flüssigkeit hervorgebracht wird, bleiben dabei die Streifen sehr scharf. « Die Erscheinungen beweisen: 1. »daß die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse doppeltbrechend ist«, 2. »daß die regelmäßige Struktur der Flüssigkeit selbst während des Strömens erhalten bleibt«. »Die den Glasslächen anhaftenden orientierenden Häutchen wirken auf die hin und her strömenden Flüssigkeitsteilchen mit solcher Schnelligkeit, daß die einheitliche homogene Struktur der Flüssigkeit in keiner Weise beeinflußt wird. Zweifellos gehört diese Erscheinung zu den merkwürdigsten der ganzen Molekularphysik«.

I. Paraazoxyanisol. Wenn diese Substanz zwischen zwei Glasplatten, die nicht besonders gereinigt wurden, geschmolzen wird, so erscheint mehr oder weniger regellose Aggregatpolarisation. > Werden aber die Platten gründlich durch langes Erhitzen in Schwefelsäure und durch Waschen mit destilliertem Wasser und Äther gereinigt, so nimmt die Flüssigkeit in ihrer ganzen Ausdehnung einheitliche Orientierung an. Sie verhält sich nun wie eine senkrecht zur Axe geschliffene Kalkspatplatte. Augenscheinlich kommen hier nicht an dem Glas haftende Häutchen für die Orientierung in Betracht, vielmehr werden die Moleküle der Flüssigkeit durch das Glas selbst gerichtet.« Solche Schichten kann man bis 0,2 mm Dicke erhalten. Darüber hinaus ist die Wirkung des Glases zur Orientierung nicht ausreichend. -- »Schichten von beliebigen Dimensionen mit einheitlicher optischer Orientierung, sowohl senkrecht wie parallel zur Axe, kann man erhalten, indem man das Präparat in ein elektromagnetisches Feld bringt. Die optische Axe stellt sich hier immer parallel den Kraftlinien ein. Ein Feld von 5000 Einheiten ist ausreichend.«

II. Gebilde mit Schraubenstruktur. Paraazoxyphenetol. Wenn die am Glase adhärierenden Häutchen, welche die festen Krystalle beim Schmelzen hinterlassen, und welche durch ihre gleiche Orientierung auf die zwischenliegende Flüssigkeitsschicht richtend einwirken, gegeneinander (z. B. durch Drehen des Deckglases gegen den Objektträger) verändert werden, so ändert sich die ganze Erscheinung. Die zwischen Häutchen von verschiedener Orientierung liegenden Flüssigkeitsschichten löschen nicht mehr zwischen gekreuzten Nikols aus, welches auch ihre Lage sein mag.« Zur Beschreibung der optischen Erscheinungen wird angenommen: »Man habe vor Verschiebung des Deckglases die Auslöschungsrichtungen der beiden Häutchen oben und unten bestimmt. Von diesen beiden Richtungen nenne ich diejenige stärkster Absorption die erste Hauptrichtung, die andere, der geringsten Absorption entsprechende, die zweite Hauptrichtung. Die Veränderungen, welche ein weißer Lichstrahl, der die Glasplatten und die zwischen den nicht übereinstimmenden Häutchen liegende Flüssigkeitsschicht normal durchdringt, erleidet, sind folgende:

1. Ist die einfallende Schwingung geradlinig und parallel der ersten Hauptrichtung des Häutchens, welches das Licht beim Eintritt durchdringt, so ist die austretende Schwingung ebenfalls geradlinig und parallel der ersten Hauptrichtung des Häutchens an der Austrittsstelle. Das austretende Licht zeigt gelbe Farbe von um so größerer Sättigung, je dicker die durchstrahlte Schicht ist.

2. Ist die eintretende geradlinige Schwingung nach der zweiten Hauptrichtung des Häutchens orientiert, so sind die Verhältnisse ähnlich, die austretende Schwingung ist parallel der zweiten Hauptrichtung des Häutchens am Austritt,

doch bleibt in diesem Fall das Licht weiß.

3. Eine Schwingung von beliebigem Azimut zerfällt beim Eintritt in die Flüssigkeit in zwei Schwingungen, welche sich wie die vorigen verhalten. Da sich dieselben mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen, so ist die austretende Strahlung im allgemeinen elliptisch polarisiert.«

Wenn man nur einen Nikol benutzt (entweder Polarisator oder Analysator), so beobachtet man ausgeprägten Dichroismus; der Grund liegt darin, daß man einmal auf das Häutchen am Objektträger, das andere Mal auf das Häutchen am

Deckglas einstellt.

Zusammenfassung: >1. Für jede homogene flüssig-krystallinische Schicht gibt es zwei ausgezeichnete geradlinige Schwingungen, welche die Schicht durchdringend, wohl geradlinig bleiben, aber ihre Richtung um den gleichen Winkel ändern, um welchen die die Schicht begrenzenden Häutchen gegeneinander verdreht sind; 2. diese Schwingungen, welche unter Drehung ihrer Polarisationsebene fortschreiten, haben in jedem Moment die Richtungen der größten und kleinsten Absorption.«

Die letztere Tatsache führt natürlich zu der Vorstellung, die Orientierung der Flüssigkeitsteilchen selbst ändere sich stetig von der unteren Grenzfläche der Schicht bis zur oberen, die Struktur sei also eine schraubenförmige, deren Drehung bestimmt ist durch die Verdrehung der beiden Häutchen gegeneinander.

In erster Annäherung kann man somit ein derartiges Gebilde mit einer Übereinanderschichtung sehr dünner, doppeltbrechender und dichroitischer Krystalllamellen vergleichen, deren Orientierung in gleichem Sinne und gleichmäßig fortschreitend mit der Höhe sich ändert.«

Beobachtung der Schichten mit schraubenförmig verdrehter Struktur in konvergentem, monochromatischem Licht. Hier zeigen sich Interferenzstreifen von großer Vollkommenheit, welche sich mit der Orientierung der Häutchen ändern. Die Form der Streifen läßt sich aus der Annahme der schraubenförmigen Übereinanderschichtung der Lamellen voraus berechnen.

Ref.: K. Stöckl.

55. O. Lehmann (in Karlsruhe): Struktur und Optik großer Krystalltropfen (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 540-546).

Derselbe: Konische Strukturstörungen bei flüssigen Pseudokrystallen (Verh. d. D. phys. Ges. 4944, 13, 338-344).

Derselbe: Über Molekularstruktur und Optik großer flüssiger Kry-

stalle (Ann. d. Phys. 1911 (4), 35, 193-220).

Die Einleitung beschreibt kurz das neue »Mikroskop für thermische Analyse«, welches sowohl die Beobachtung auf ebenem Objektträger mit Deckglas wie auch

in drehbarer Kapillare gestattet. (Damit einzelne Krystallindividuen lange Zeit unverändert erhalten und von allen Seiten betrachtet werden können.«) Mit diesem Apparat kann man freischwebende Individuen und einheitliche Tropfen flüssiger Krystalle bis zu einem Durchmesser von etwa 1 mm und gleichdicke, der Glaswand anliegende, einheitliche Säulen krystallinischer Flüssigkeit von einer Länge von mehreren Millimetern beliebig lange konstant erhalten und in rotierender Kapillare nicht nur subjektiv beobachten, sondern auch projizieren und

photographieren. 
Beschrieben werden: 1. die merkwürdigen Formen des Paraazoxybenzoësäureäthylesters. Die entstehenden Gebilde bezeichnet Lehmann als halbisotrope Krystalle [strotz der Parallelität der Hauptaxen sind die Moleküle bezüglich der Nebenaxen unregelmäßig gelagert; die molekulare Richtkraft reicht nicht aus, entgegen der (Unordnung bedingenden) thermischen Molekularbewegung auch die Nebenaxen der Moleküle parallel zu richten ]. Bei der Untersuchung im Kapillarrotator des neuen Mikroskopes werden diese halbisotropen Krystalle bei jeder vollständigen Drehung viermal hell und dunkel und zwar bis zum Rande, wie ein normaler, fester Krystall. — Der weitere Teil der Abhandlung zeigt ausführlich, wie das neue Mikroskop sich hervorragend zum Studium der Strukturstörungen eignet (Störungen I. von der Form eines ganzen Doppelkonus; II. von der Form eines halben Doppelkonus; III. Biegung und Knickung der flüssigen Krystalle). 2. Krystalltropfen von Paraazoxylphenetol.

Bezüglich der vielen, hochinteressanten Einzelheiten muß auf die Originalabhandlungen erwiesen werden, welche eine Reihe lehrreicher Abbildungen ent-

halten.

Ref.: K. Stöckl.

56. O. Lehmann (in Karlsruhe): Krystallinische und amorphe Flüssigkeiten (Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, 945—951. — Phys. Zeitschr. 1911, 12, 1032—1035. — Vortrag 83. Vers. d. D. Naturf. u. Ärzte in Karlruhe).

Zusammenfassender Bericht. 4. Homogene krystallinische Flüssigkeiten besitzen ein Raumgitter wie feste Krystalle. Der Vortrag tritt besonders der Frage nahe: Was wird aus diesem Raumgitter, wenn die Flüssigkeit in Bewegung gerät, beispielsweise in wirbelnde? Bei leichtflüssigen krystallinischen Flüssigkeiten ist die Strömung ohne Einfluß auf die optische Orientierung; die anisotrope Struktur wird durch keinerlei Strömung gestört. Bei zähflüssigen derartigen Flüssigkeiten können durch mechanische Deformation Strukturstörungen hervorgerufen werden.

Ref.: K. Stöckl.

57. Jos. Frank (in Erlangen): Über die Schmelzwärme von Kolloiden (Verh. d. D. phys. Ges. 4944, 13, 890-898).

Bei den untersuchten Kolloiden: Kolophonium, Kolophonium-Terpenöl-Gemische, Gelatine-Wasser-Gemische war der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand mit keinem merklichen Wärmeverbrauch verbunden.

Ref.: K. Stöckl.

58. Paul Cermak (in Gießen) und Hans Schmidt (in Kiel, früher in Gießen): Die thermoelektrischen Kräfte beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand (Ann. d. Phys. 1911 (4), 36, 575—589).

Es wird geprüft, ob die Vermutung von Königsberger und Weiß, daß die Thermokraft, d. h. die thermoelektrische Kraft für 1° Temperaturdifferenz

Auszüge. 423

beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand irgend eine sprunghafte Änderung erleidet (Ann. d. Phys. 1911, 35, 1) richtig ist. Die Verst. finden bei ihren Versuchen keine derartige sprunghafte Änderung.

Ref.: K. Stöckl.

59. G. Szivessy (in Stuttgart): Über den Voltaessekt bei Krystallen (Ann. d. Phys. 4914 (4), 36, 483-487).

Zum Studium der Frage, ob der Voltaeffekt bei metallisch leitenden Krystallen von der krystallographischen Wertigkeit der Fläche abhängt, die an den Elektrolyten grenzt, wurde Hämatit (Capão de Lane, Brasilien) benutzt. Die Grundflächen des tafelförmigen Stückes wurden vollkommen eben geschliffen, außerdem wurden zwei senkrecht zu den Grundflächen (also parallel zur krystallographischen Hauptaxe) verlaufende Ebenen angeschliffen; es waren also zwei senkrecht und zwei parallel zur krystallographischen Hauptaxe liegende Flächen vorhanden. Auf jede Fläche wurden Glasröhrchen aufgekittet, die mit dem Elektrolyt (Zinksulfat-, Ammoniumsulfatlösungen) gefüllt wurde; in denselben waren Streifen von Zink oder Platin gehängt. Man hatte so galvanische Elementchen, deren eine Elektrode das Metallstreifchen, deren andere Elektrode der Hämatitkrystall bildete. — Die Messung erfolgt elektrometrisch. — Die Messungen ergaben folgendes Resultat: Zwischen der senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe geschnittenen Fläche einerseits und der parallel zur krystallographischen Hauptaxe geschnittenen Fläche anderseits gegen denselben Elektrolyten ist keine merkliche Verschiedenheit der Potentialdifferenz (jedenfalls kleiner als 0,5 %) vorhanden. Ref.: K. Stöckl.

- 60. F. Streintz und A. Wellik (in Graz): Über den Widerstand zwischen Metall und Krystall an ebenen Grenzflächen (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 845-854).
- F. Streintz: Der Widerstand zwischen Metall und Krystall (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 991. Vortr. 83. Vers. D. Naturforsch. u. Ärzte Karlsruhe).

Die Verff. stellen über die Methoden, den Übergangswiderstand zu beseitigen, verschiedene Versuche an, namentlich auch über den Einfluß des Druckes. Folgende Mineralien wurden untersucht: Arsenkies, Bleiglanz, Magnetkies, Schwefelkies, Silberglanz. Die Verff. erklären nur flüssige metallische Zuleitungen für zulässig. Für solche finden sie folgende spez. Widerstände (die Substanz in Zentimeterwürfeln): Arsenkies 0,434 Ohm; Bleiglanz 0,025 Ohm; Magnetkies 0,044 Ohm; Schwefelkies 0,0395 Ohm.

Ref.: K. Stöckl.

61. J. Königsberger, O. Reichenheim, K. Schilling (in Freiburg i. Br.): Bemerkung zu der Abhandlung von F. Streintz und A. Wellik, Über den Widerstand zwischen Metall und Krystall an ebenen Grenzflächen (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 1139—1142).

Die Untersuchung wendet sich gegen die im vorigen Auszug besprochene Arbeit von Streintz und Wellik.

1. Es wird an einigen Beispielen gezeigt, daß für den spezifischen Widerstand verschiedene Methoden der Widerstandsmessung und der Kontaktherstellung innerhalb der Fehlergrenzen (die 1-5% betragen) denselben Wert ergeben.

	Kontakt-Art	Spez. Widerstand in Ohm	
And the second s	zwischen Platinplatten weichstes Platin	9,3 .40-2	
	zwischen Goldplatten	9,25 · 40-2	
	zwischen Platinplatten, auf denen weiches Nickel	9,3 .40-2	
Silicium α (künstlich)	elektrolytisch verkupfert	9,25 - 10-2	
0 6	durch Kompensation der Potentialdifferenz an zwei Stellen, die elektrisch ver- kupfert waren, wobei der Übergangswiderstand sicher herausfällt	9,4 .40-2	
	zwischen Goldplatten	0,80	
Molybdänglanz c-Axe	mit elektrolytisch verkupferten Enden	0,79	
45° C	durch Kompensation der Potentialdifferenz	0,79	
Magnetkies	zwischen Goldplatten	4,23 - 10 - 4	
<i>с-</i> Ахе 19° С	durch Kompensation der Potentialdifferenz	4,15 - 10-4	

Auch die Resultate anderer Beobachter stimmen gut mit denen von K., R., Sch. Besonders sei hier angeführt:

- 1. Magnetkies. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ergaben einen Umwandlungspunkt von Magnetkies  $\alpha$  in  $\beta$  bei 355°; die magnetischen Messungen von P. Weiß ergaben 348°.
  - 2. Magnetit. Bei 530° ergab sich plötzliche Änderung der Leitfähigkeit.
    - > 536° fand Curie aus magnetischen Messungen einen Umwandlungspunkt.
    - » 585° fand P. Weiß aus der spezifischen Wärme einen solchen.
- 3. Ganz besonders betonen die Verff., daß nicht alle Krystalle zu Widerstandsmessungen sich eignen, sondern nur solche, welche ganz homogen und frei von isolierenden Durchwachsungen sind.
- 4. Über die beste Art der Kontaktbildung schreiben die Autoren: Der Kontakt wird bis zu Temperaturen von 400°C am besten aus 2 mm dickem, weichstem, reinstem Feingold gewählt. Die Goldplatten werden vor jedem Versuch ausgeglüht, damit sie wieder weich sind. Auf die Goldplatten wird Platinschwarz gebracht . . .

Man kann auch die Stabenden elektrolytisch verkupfern und Drähte anlöten.«

Ref.: K. Stöckl.

Auszüge. 425

62. A. L. Bernoulli (in Bonn): Zur Elektronentheorie der metallischen Mischkrystalle (Ann. d. Phys. 4914 (4), 85, 462—474).

Derselbe: Das Gesetz von Babo und die Elektronentheorie der metalli-

schen Mischkrystalle (Verh. D. phys. Ges. 4944, 13, 243-248).

Die erste Arbeit greift zurück auf die Messungen, welche der gleiche Autor über die Temperaturkoeffizienten der Thermokräfte einer Anzahl verdünnter fester metallischer Lösungen (Mischkrystalle) gegen Kupfer bei den Temperaturen + 18° und + 80° angestellt hat. Es ergaben sich folgende Sätze über die Thermokräfte der Legierungen gegen ihr Lösungsmittel:

»1. Durch die Auflösung des Fremdmetalles verschob sich die Stellung in der thermoelektrischen Spannungsreihe stets nach dem Wismutende derselben. Rechnet man die Thermokraft Bi—Sb als negativ, so sind die Thermokrafte

»feste Lösung - reines Lösungsmetall« stets negativ.

2. Mit wachsender Konzentration wächst bei verdünnten Lösungen die Verschiebung.

3. Die von R. Schenck aus seiner Theorie der Abweichungen vom Wiedemann-Franz'schen Gesetz bei eben diesen Legierungen abgeleitete Beziehung für den Temperaturkoeffizienten  $\pi$  der Thermokraft

(1) 
$$\pi = \frac{R}{2e} \left( l_n \frac{k'}{\sigma'} - l_n \frac{k}{\sigma} \right)$$

wurde quantitativ bestätigt, in allen den Fällen, wo unbegrenzte gegenseitige Löslichkeit der Komponenten dies erwarten ließ. [R Gaskonstante; e spezifische elektrische Ladung eines einwertigen Mols; k' thermische,  $\sigma'$  elektrische Leitfähigkeit der Legierung; k und  $\sigma$  die entsprechenden Größen des reinen Lösungsmetalles]«.

Die zweite Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit dem Vorzeichen von (4). Das positive Vorzeichen widerspricht der Erfahrung; deshalb kann der wirksame Druck p' in der Legierung nicht, wie früher angenommen, die Summe aus Elektronendruck und Druck des gelösten Fremdmetalles sein. — Es wird vielmehr das v. Babo'sche Gesetz der Dampfdruckverminderung durch einen gelösten Stoff angewendet (durch die Auflösung des Fremdmetalles wird der Elektronendampfdruck p des reinen Metalles erniedrigt, sodaß p' < p und somit die Thermokraft Legierung — Metall negativ wird). Diese Ableitung ergibt tatsächlich das — Vorzeichen.

63. Hans Heß (in Nürnberg): Über die Plastizität des Eises (Ann. d. Phys. 4914 (4) 86, 449-493).

Vorliegende Arbeit ist zur Beantwortung der Frage unternommen: Warum wächst die Plastizität des Eises bei konstantem Druck und konstanter Temperatur stetig. Die sehr zahlreichen Experimente, welche sorgfältigst diskutiert wurden, geben folgende Antwort: »Weil durch den Druck eine gewisse Eismenge verflüssigt wird, das Schmelzwasser ganz oder teilweise in die zwischen den einzelnen Eiskörnern bestehenden Haarspalten eindringt und damit die Plastizität des Eises erzeugt. Je größer der Anteil des Wassers pro Gewichtseinheit des Eiswassergemisches wird, um so mehr nimmt die Plastizität zu, um so mehr muß also die Ausflußgeschwindigkeit anwachsen, wenn auch der auf dem Eise lastende Druck ungeändert bleibt.«

Der Verf. wendet sodann seine Ergebnisse auf die Theorie der Gletscherbewegung an und zwar 1. auf Vorgänge im Innern der Gletschermasse. Die Wassermengen, welche die Gewichtseinheit Eis in verschiedenen Tiefen enthält, berechnet sich (nach der dem Vertikaldruck entsprechenden Schmelztemperatur usw.)

für:	44,0	m	zu	0,047	$g/dm^3$
	20,0	2		0,094	>
	110,0	>		0,474	>
	220,0	>		0,942	>
	440,0	>		.1,884	20

>Es ist demnach völlig berechtigt, die Plastizität der Gletschermasse auf die Wassermengen zurückzuführen, welche das gedrückte Eis zwischen den einzelnen Gletscherkörnern eingeschlossen enthält.«

2. Auf Vorgänge an der Gletschersohle. Ref.: K. Stöckl.

64. G. v. Hevesy (in ?): Über den Nachweis der Aktiniumemanation in aktiniumhaltigen Mineralien (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 1213—1214).

Es wird nach der Methode der Halbwertszeiten gezeigt, daß die aus einer Joachimsthaler Pechblendelösung herrührende Emanation die Emanation des Aktiniums ist.

Ref.: K. Stöckl.

65. Chr. Ries (in München): Der Spannungseffekt am Selen und Antimonit (Ann. d. Phys. 1911. (4) 36, 1055—1066).

Derselbe. Die Ursache der Lichtempfindlichkeit des Selens (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 480—490; 522—533. — Programm des Theresien-Gymnasiums München 1911).

Spannungseffekt wird der Einfluß der Spannung auf die Dunkelleitfähigkeit des Selens genannt: denn der elektrische Dunkelwiderstand einer Selenzelle fällt kleiner aus, wenn er bei hoher E. M. K. (elektromotorischer Kraft) gemessen wird als bei niedriger. Dunkelträgheit wird folgende Erscheinung genannt: Die Dunkelleitfähigkeit des Selens bleibt selbst bei konstantem Strom nicht gleich, sie nähert sich vielmehr langsam einem Maximum, d. h. eine Selenzelle nimmt die einer bestimmten E. M. K. entsprechende Dunkelleitfähigkeit erst allmählich an und zwar besonders langsam bei hoher E. M. K. Nach längerem Stromdurchgang zeigt sich eine erhöhte Leitfähigkeit der Selenzelle; die erhöhte Leitfähigkeit fällt bei Stromunterbrechung wieder langsam auf den anfänglichen Wert ab. Die Leitfähigkeit einer Selenzelle kann vorübergehend dadurch gesteigert werden, daß man eine Zeitlang eine höhere E. M. K. anlegt. Das Selen behält jedoch die erhöhte Leitfähigkeit bei der geringeren E. M. K. nicht dauernd bei. Es gibt jedoch eine gewisse Erholungszeit, nach der die Zelle ihren ursprünglichen Widerstand wieder annimmt.

Von vielen untersuchten Zellen zeigte nur eine den Spannungseffekt und die Dunkelträgheit bereits innerhalb eines Spannungsbereiches von 0,4—4 Volt in auffallender Weise; die meisten Zellen zeigten die Erscheinung erst bei einer Spannung über 6 Volt. Wie Jaeger (diese Zeitschr. 1907, 44, 45—50) bewies, zeigt auch Antimonit die Erscheinung des Spannungseffektes und der Dunkelträgheit.

In vorliegender Arbeit werden diese kurz skizzierten Erscheinungen bei Spannungen zwischen 2 und 110 Volt genauer untersucht. Es ergab sich, daß die Spannung den Widerstand des Antimonits in derselben Weise beeinflußt wie jenen des Selens.

Es werden dann noch anomale Erscheinungen beim Spannungseffekt näher untersucht; in anomalen Zellen fällt bei längerem Stromdurchgang die Leit-

Auszüge. 427

fähigkeit erst rasch, dann langsam ab. Die Ursache des anomalen Spannungseffektes ist Feuchtigkeit. Manche Zellen zeigen teils normalen, teils anomalen
Spannungseffekt. Ref.: K. Stöckl.

# 66. H. Löwy (in Göttingen): Diëlektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Gesteine (Ann. d. Phys. 1911 (4), 36, 125—133).

Der Verf. beschäftigt sich mit der Frage, ob das Erdinnere mit Hilfe der elektrischen Wellen erforscht werden könne, ob die Erde bis zu sehr großen Tiefen für elektrische Wellen durchlässig ist. In vorliegender Arbeit wird untersucht, 4. ob und inwieweit die verschiedenen Gesteinsarten, welche die Erdkruste zusammensetzen, die elektrischen Wellen durchlassen, d. h. ein verschwindendes Leitvermögen besitzen; 2. ob die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gesteinen in elektrischer Hinsicht so gering sind, daß keine störenden Resteinen an den Trennungsstächen austreten. — Die Messung erfolgte mit dem Nernst'schen Instrumentarium.

Folgende Tabelle enthält ein paar Beispiele; hier ist  $\varepsilon$  die Diëlektrizitätskonstante;  $\sigma = 4 \pi c^2 \sigma_{mg}$  (c = Lichtgeschwindigkeit;  $\sigma_{mg} =$  elektromagnetisch in C.G.S.-Einheiten gemessene Leitfähigkeit). Den in Ohm gemessenen Widerstand w findet man aus  $w = \frac{40^{13}}{\sigma}$ . Der Extinktionskoeffizient  $\beta$  für elektrische Wellen ist demnach  $\beta = \frac{\sigma}{2 \, c \, V \, \varepsilon}$ .

		8	σ
	Granit	78	< 102
	Hornfels	78	4 0 3
	Syenit		4 07
i	Basalt	12	5 - 104
1. Eruptivgesteine	Melaphyr	43	4 0™
, and a second	Diabas		5 - 404
	Diorit	89	2 - 104
	Trachyt	89	< 402
	Gabbro		407
	Serpentin	. —	3 - 407
	Gneis	89	< 104
2. Krystalline Schiefer	Glimmerschiefer	16-17	408
	Phyllit	43	< 404
	Anhydrit	7	< 102
	Körniger Kalk im		
3. Krystalline Sedimente .	Phyllit lagernd .	89	< 102
	Unterer Muschelkalk	12	< 102
	Korallen-Dolomit .	8-9	5
	Buntsandstein	9	4 0 2
4 The state College	Schilfsandstein	4.4	2 . 403
4. Klastische Sedimente	Grauwacke	9-10	5 - 402
	Tonschiefer		4 - 4012

Für den Extinktionskoemizienten  $\beta$  ergibt sich demnach angenähert (für  $\varepsilon=8$  gesetzt)  $\beta<6\cdot 10^{-6}$ , d. h. in einem derartigen Medium macht sich in einer Entfernung von 0,1 bzw. 4 km Entfernung vom Oszillator noch keine Auslöschung der Wellen fühlbar. Dieser Wert der Leitfähigkeit ist wesentlich durch das im Gestein enthaltene Wasser bestimmt; es wurde dann der Wert von vollständig ausgetrockneten Gesteinen ermittelt. Dann ergibt sich  $\sigma$  und  $\beta$  wesentlich kleiner;  $\beta<6,40^{-7}$  bzw.  $<6.40^{-10}$ : in diesem Falle ist auf Distanzen von 10 bzw. 10000 km von der Antenne keinerlei Extinktion der Wellen zu bemerken.

Störende Reflexionen sind nach dem Verf. beim Übergang von einer Schicht zu einer anderen nicht zu befürchten. — Für eine Reihe gesteinsbildender Mineralien (Biotit, Gyps, Spinell, Olivin, Zirkon, Aragonit, Titanit, Hypersthen) wurde  $\sigma < 10^2$  gefunden. — Außerdem wurde die Leitfähigkeit einer Reihe von Erzen gemessen.

	σ	σ	
Magnetkies (Bodenmais)	2 - 4014	Roteisenstein	04
Magneteisenerz	1012_1013		406
Bleiglanz	2 . 4013	Blutstein 2	40
Buntkupfererz	2 . 4013	Zinnober	408
Kupferkies	5 . 4013	Zinkblende 7	404
Schwefelkies	4014	Antimonit 2	404
Molybdänglanz	2 . 4011	Wolframit 4	06
Brauneisenstein mit Spat-		Steinkohle < 5	4 0
eisensteinkern	104	Braunkohle	- 40

Ref.: K. Stöckl.

67. R. Leiser (in?): Über elektrische Doppelbrechung der Gase (Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, 903—905. — Phys. Zeitschr. 1911, 12, 955—956. — Vortrag 83. Vers. D. Naturf. u. Ärzte in Karlsruhe).

Durch besondere Verseinerung der optischen Einrichtung war es möglich, die außerordentlich kleinen Doppelbrechungen an Gasen zu messen, Doppelbrechungen, welche etwa 200—10000 mal so klein sind als die im gleichen elektrischen Felde in Schwefelkohlenstoff auftretenden. Die Resultate enthält folgende Tabelle:

Substanz	Druck	Kerr'sche Konstante
	mm Hg	$CS_2 = 100$
$C_2H_5Cl$	710	0,257
»	847	0,297
»	639	0,226
>>	440	0,485
>	441	0,456
>	213	0,078
$CH_3Cl$	767	0,464
$CH_3Br$	963	0,276
$CH_3CHO$	746	0,292
$NH_3$	4059	0,026
$CO_2$	4766	0,015
HCN	666	0,49

Ref.: K. Stöckl.

Auszüge. 429

68. A. Cotton (in Paris): Magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten (Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, 766—770. — Phys. Zeitschr. 1911, 12, 953—955. — Vortrag 83. Vers. D. Naturf. u. Ärzte in Karlsruhe.

Anordnung: Zwischen die Pole eines großen Elektromagneten kommt das Polarimeterrohr, welches senkrecht zu den Kraftlinien von einem Lichtstrahl durchsetzt wird, der unter einem Winkel von 45° zu den Kraftlinien polarisiert ist. Nach dem Verlassen der Flüssigkeit ist das Licht elliptisch polarisiert; die magnetische Flüssigkeit verhält sich genau ebenso wie eine sehr dünne Scheibe eines einaxigen positiv doppeltbrechenden Krystalles, wenn die Scheibe parallel zur Krystallaxe geschliffen wurde. Die Richtung der Krystallaxe würde dann zusammenfallen mit der Richtung der Kraftlinien. — Die magnetische Doppelbrechung ist proportional dem Quadrat der Feldstärke und proportional der Schichtdicke. — Einfluß der chemischen Struktur: Die untersuchten Glieder der aliphatischen Reihe erwiesen sich als inaktiv; die der aromatischen Reihe zeigen eine positive magnetische Doppelbrechung.

Ref.: K. Stöckl.

69. P. Weiß (in Zürich): Über die rationalen Verhältnisse der magnetischen Momente der Moleküle und das Magneton (Phys. Zeitschr. 1911, 12, 935—952. — Vortr. 83. Vers. D. Naturf. u. Ärzte in Karlsruhe).

Zusammenfassender Vortrag über die früheren Arbeiten des gleichen Autors. Für einen paramagnetischen Körper wird die Relation abgeleitet:  $\chi_m \cdot T = C_m$ .

 $(\chi_m \text{ ist die Molekularmagnetisierungsarbeit oder das magnetische Moment der Grammolekel im Einheitsfeld; <math>T$  absolute Temperatur.)

Für ferromagnetische Körper hat man in dieser Relation statt T die Größe  $T-\Theta$ ;  $\Theta$  ist der Curie'sche Punkt. Für  $C_m$  wird die Gleichung abgeleitet:  $C_m=\frac{\sigma^2_{mo}}{3\,R}\cdot \sigma_{mo}$  ist das magnetische Moment der Gramm-Molekel beim ab-

soluten Nullpunkt.

Es wird an einer großen Reihe von Beispielen gezeigt, daß  $\sigma_{no}$  (das magnetische Moment des Moleküls) nahezu ein ganzzahliges Vielfaches eines Normalwertes, nämlich von 4423,5 C.G.S. ist. Weiß nimmt an, daß dieser Wert das Moment des Gramm-Magnetons ist und daß jedes Molekül eine ganze Zahl von solchen Magnetonen enthält.

Ref.: K. Stöckl.

70. R. H. Weber (in Rostock): Die Magnetisierbarkeit der Oxyd- und Oxydul-Salze der Eisengruppe (Ann. d. Phys. 1911 (4), 36, 624—647.)

Mit Quincke's magnetischem Manometer wurde die Suszeptibilität der Lösungen der im Titel erwähnten Salze gemessen. Im Anschlusse daran wurden Betrachtungen über die Weiß'sche Magnetonentheorie angestellt; es wurde das magnetische Moment  $\sigma_{mo}$  des Moleküls und die Zahl n der Gleichung  $\sigma_{mo}=n.4123,5$  berechnet.

Das Resultat enthält folgende Tabelle (k ist Atommagnetismus):

	$\overline{k}$	о <sub>то</sub>	n
CrCl <sub>3</sub>	0,00 625	21 403	19,05
Cr Cl <sub>2</sub>	0,04 078	28 022	24,95
$MnPO_4$	0,04 084	28 4 0 3	25,01
MnSO4	0,01 514	33 4 9 4	29,54
$\frac{1}{2} (Fe_2(SO_4)_3)$	0,04 545	33 229	29,58
FeSO <sub>4</sub>	0,04 272	30 446	27,10
$\frac{1}{2} Co_2 (SO_4)_2$	0,00 486	18 899	46,82
CoSO <sub>4</sub>	0,04 049	27 253	24,26
$\frac{1}{2} Ni_2 (SO_4)_3$	5	_	
$NiSO_4$	0,00 435	47 863	15,9

Die Forderung von Weiß, daß n eine ganze Zahl sein soll, ist also nur für die drei ersten Salze erfüllt; bei den übrigen ist die Übereinstimmung nicht so gut.

Ref.: K. Stöckl.

# 71. M. La Rosa (in Palermo): Über das Schmelzen des Kohlenstoffes mittels des Joule'schen Effektes (Ann. d. Phys. 1911 (4) 34, 95—106).

Der Verf. hat versucht, sehr dünne Kohlestäbchen (von Conradty, Nürnberg) von 4—3 mm Durchmesser, welche bei Rotglut durch einen Chlorstrom noch besonders gereinigt wurden (Aschenrückstand nur 0,07—0,08%), durch starke Ströme (450 Volt, etwa 90 Amp.) zum Schmelzen zu bringen. Bei plötzlicher Einschaltung des Stromes explodierte das Stäbchen. Bei allmählichem Einschalten des Stromes zeigte sich bei Höchstbelastung ein Durchbiegen des Stäbchens (Weichwerden); die Oberfläche war nach dem Versuche mit Schuppen und Knoten bedeckt. Die Ursache der Explosion sieht der Verf. teils in der Entbindung der in dem Stäbchen eingeschlossenen Gase, teils in der Entwicklung von Kohlenstoffdampf. — Partikelchen mit den Eigenschaften krystallisierten Kohlenstoffes traten bei keinem Versuche auf.

# 72. O. P. Watts and C. E. Mendenhall (Universität Wisconsin): Über das Schmelzen von Kohle (Ann. d. Phys. 1911 (4), 35, 783-790).

Die Verf. setzten die Krümmungsversuche von La Rosa an Stäben von amerikanischem Kohlenstoff, von deutschem Kohlenstoff (Conradty-Nürnberg), von reinstem Acheson-Graphit mit großen elektrischen Hilfsmitteln (600 Amp. bis 110 Volt) fort. Sorgfältige Temperaturmessungen. Die tiefste Temperatur, bei der sie eine Krümmung der Stäbchen beobachteten, war

(Diese Reihenfolge ist die gleiche wie die Reihenfolge zunehmender Reinheit und abnehmenden Gehaltes an Bindungsmaterial. Auch wenn die Stäbchen bis 3500° erhitzt wurden, konnte nichts beobachtet werden, was auf einen Schmelzprozeß hingedeutet hätte. Die Verff. schließen mit den Worten: »Die Krümmung von Kohle und Graphit bei hohen Temperaturen darf nicht an sich als Zeichen beginnenden Schmelzens angesehen werden, sondern vielmehr als ein Zeichen einer allmählich zunehmenden Plastizität; wenn wir auch nicht bestimmt sagen können, daß die von uns beobachteten eigentümlichen Ober-

. 431

flächeneffekte« (Bildung von Knötchen), »die wir der Bildung von Kohlendampf zugeschrieben haben, dieselben sind wie die von La Rosa beobachteten, so dürfte uns doch ihre große Ähnlichkeit zu der Annahme führen, daß die von La Rosa beschriebenen Erscheinungen wahrscheinlich auf Kondensation beruhen und nicht auf Schmelzen.«

Ref.: K. Stöckl.

Auszüge.

73. M. La Rosa (in Palermo): Über das Schmelzen des Kohlenstoffes mittels des Joule'schen Effektes (Ann. d. Phys. 1911 (4), 36, 841—848).

Die Durchbiegungen, welche Watts und Mendenhall unter 2000° fanden, führt der Verf. darauf zurück, daß die von ihnen verwendeten Proben nicht so sorgfältig gereinigt waren wie die von La Rosa (Chlorstrom). — Von den entstandenen Höckerchen, Knötchen usw. glaubt La Rosa nicht, daß die bei seinen Versuchen gebildeten von Kondensation, sondern vom Schmelzen herrühren, daß er bei seiner Arbeit die Bedingungen des Schmelzens von C wirklich erreicht hat.

Ref.: K. Stöckl.

74. M. v. Pirani und A. R. Meyer (in Berlin): Über den Schmelzpunkt des Tantals (Verh. d. D. phys. Ges. 1911, 13, 540-551).

Schwierigkeiten bei der Bestimmung: In weißglühendem Zustande hat Tantal das heftige Bestreben, mit fast jedem berührenden Körper Verbindungen, Legierungen einzugehen; es hat für jedes Gas ein großes Aufnahmevermögen. Deshalb wurden die Schmelzversuche im Vakuum  $(\frac{10^200}{10^{10}} - \frac{1500}{10^{10}})$  mm Druck) durchgeführt; ebenso wurde vollständig vermieden, daß das Tantal mit irgend einem anderen Körper im Moment des Schmelzens in Berührung kam. Eine Reihe von Messungen nach zwei verschiedenen Methoden ergab als Mittelwert  $2850^{\circ}$  C  $\pm 40^{\circ}$ .

75. K. Vogt (in Karlsruhe): Bestimmung der Umwandlungstemperaturen des Ammoniumnitrats (Phys. Zeitschr. 1911, 112, 1129—1131).

Die Messung der drei Umwandlungspunkte über  $0^{\circ}$  erfolgte nach zwei Methoden:

1. Methode von van't Hoff; Beobachtung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Modifikationen mit dem Dilatometer.

Resultate: 1. Umwandlungspunkt  $32,5^{\circ} \pm 0,05$ 2. \*  $82,26^{\circ} \pm 0,10$ 3. \*  $125,2^{\circ} \pm 0,06$ .

2. Methode: Beobachtung der Anderung der Doppelbrechung. (Hierzu hatte Geheimrat Lehmann sein eigenes Heizmikroskop zur Verfügung gestellt.)

Zur Bestimmung des tiefsten Umwandlungspunktes (unter 0°) wurde die Methode der Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten benutzt, eine Methode, welche sich auf die Tatsache gründet, daß bei gleichmäßiger Erwärmung bzw. Abkühlung des Präparates die Temperatur am Umwandlungspunkte während der Umwandlung konstant bleibt. Die Bestimmung geschah mit Hilfe eines Thermoelementes. Resultat: — 16,6°C. (Wegen der metastabilen Zustände ist das Resultat auf 1° unsicher.)

76. W. Marckwald und A. S. Russel (in Berlin): Über den Radiumgehalt einiger Uranerze (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1911, 44, 771-775).

Radium bildet sich aus dem Uran über Uran X und Jonium und zerfällt weiter nach 3000 Jahren; darum sollte in Uranerzen das Mengenverhältnis Radium zu Uran konstant sein. Dem entsprechen jedoch nicht alle von verschiedenen Autoren erhaltenen Versuchsergebnisse. Erneute Bestimmungen ergaben für Joachimsthaler und afrikanische Pechblende sowie für Thorianit von Java Konstanz des Verhältnisses innerhalb der Fehlergrenzen. Anders ist das Ergebnis beim Autunit. Setzt man das obige allgemeinere Verhältnis Radium zu Uran gleich 100, dann ist das Ergebnis für Autunit von Autun 27,7, von verschiedenen Proben aus Portugal 20,7; 24,9; 38,6; 41,1 und 68,0. Der Autunit enthält also nur einen Teil der theoretischen Radiummenge.

In den Erzproben der ersteren Gruppe ist nun auch das Verhältnis Jonium zu Uran ziemlich konstant; dagegen ist auch dieses Verhältnis im Autunit

schwankend und zwar ist der Joniumgehalt merklich geringer.

Diese Tatsachen sprechen in Verbindung mit der hohen Lebensdauer des Joniums (nicht unter 30000 Jahre) gegen den Versuch, das abweichende Verhalten des Autunit durch die Annahme eines geringeren Alters zu erklären. Diese Erklärung ist vielmehr in einer Auslaugung des entstandenen Radiums zu suchen, wobei gleichzeitig auch der Bleigehalt weggeführt wurde. Auch im Carnotit ist weniger Radium und kaum Blei enthalten, ebenso im Rutherfordin; dagegen enthält der Pechblendekern der Proben des letzteren Minerales regelmäßig 7,1—7,5% Bleioxyd.

Ref.: B. Goßner.

77. E. Billmann (in Kopenhagen): Über Isomerie und Polymorphie (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1911, 44, 827-837 und 3459-3457).

Als isomer (chemisch verschieden) sind zwei Stoffe A und B mit identischer Zusammensetzung des Moleküles dann zu bezeichnen, wenn solche Eigenschaften beobachtet sind, welche nicht durch eine einzige Strukturformel in üblicher Weise erklärt werden können. Polymorphie liegt dann vor, wenn zwei oder mehrere Körper in festem Zustand verschieden sind, während sie gelöst, geschmolzen oder in Dampfform identisch sind, also keine Eigenschaften zeigen, welche nicht durch eine einzige Formel erklärbar wären. Die Definition des Begriffes Polymorphie enthält also negative Kriterien. Zwei bisher als dimorph geltende Stoffe können möglicherweise durch fortgesetzte Untersuchungen Eigenschaften äußern, welche eine Einreihung unter den Begriff der Isomerie erfordern.

Ref.: B. Goßner.

78. G. Boeris (in Bologna): Krystallform eines Dibenzoates von Dimethyläthylenglykol  $CH_3$ .  $CH(CO_2$ .  $C_6H_5$ ).  $CH(CO_2$ .  $C_6H_5$ ).  $CH_3$ , dargestellt von G. Ciamician und P. Silber (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1911, 44, 1286).

Schmelzpunkt 77°.

Monoklin a:b:c=0,4170:1:0,3337;  $\beta=110^{\circ}54'$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
o:b	$= (111):(010) = 73^{\circ}13'$	73° 23'
o:c	= (111):(001) = -	*48 25
m:m	$= (110): (1\overline{1}0) = -$	*42 34
m:c	= (110): (001) = -	*70 35

Ref.: B. Goßner.

# XXIV. Tetranickeltriarsenid (Maucherit) und seine Fähigkeit Silber auszufällen.

Von

Chase Palmer in Washington.

(Übersetzt von K. Mieleitner in München.)

Die Ausfällung von freiem Silber durch Wechselwirkung zwischen vielen metallischen Mineralien und verdünnter Silbersulfatlösung wurde von Palmer und Bastin¹) eingehend beschrieben in einem einleitenden Kapitel zu ihren Studien über Silberanreicherung. Beachtung verdient unter den silberausfällenden Körpern das Nickelmonoarsenid, Nickelin (NiAs). Quantitative Versuche haben gezeigt, daß Hand in Hand mit der Ausscheidung von Silber der ausfällende Körper, der Nickelin, vollkommen als Nickelsulfat und arsenige Säure in Lösung geht und daß die Umsetzung der an der Reaktion beteiligten Substanzen sich nach folgender Gleichung vollzieht:  $2NiAs + 5Ag_2SO_4 + 3H_2O = 2NiSO_4 + As_2O_3 + 3H_2SO_4 + 10Ag$ . Ein Gramm Nickelin ist also imstande, 4,02 g metallisches Silber auszufällen.

Da nun diese Eigenschaft des Nickelins wahrscheinlich in direkter Beziehung steht zu der Bildung reicher Silbererzlagerstätten, wie sich solche in dem kanadischen Kobaltdistrikt vorfinden, wo Arsenide von Kobalt und Nickel reichlich vorhanden sind, wurde das Studium der Ausfällungsfähigkeit anderer Arsenide und ähnlicher Mineralien unternommen, um zu bestimmen, wie weit Arsenide und Antimonide im allgemeinen mit dem Nickelin die Fähigkeit, Silber aus Silbersalzlösungen auszufällen, gemeinsam haben. Von mehreren Mineralien, mit denen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Silberlösungen quantitative Untersuchungen angestellt wurden, verdient eines insbesondere spezielle Erwähnung. Es wurde von einer wohlbekannten Mineralienfirma geliefert und zwar als Chloanthit (NiAs2) von Mansfeld in Thüringen. Das Material ist lichtgrau mit einem Stich ins Rote. Gewogene

<sup>4)</sup> Chase Palmer und Edsen E. Bastin, Metallic minerals as precipitants of silver and gold: Economic Geology, 1913, 8, 440-470.

Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystallogr. LlV.

Mengen des gepulverten Minerals wurden mit verdünnter Silbersulfatlösung digeriert. Wie beim Nickelin begann die Reaktion rasch, und alsbald hatte sich ein reichlicher Silberniederschlag gebildet, während die Lösung grüne Farbe annahm. Das unten angeführte Ergebnis der Versuche zeigt deutlich, daß das Mineral nicht Chloanthit  $(NiAs_2)$  sein kann, auch nicht Rammelsbergit  $(NiAs_2)$ , dem es sehr ähnlich sieht, sondern daß es sich um einen davon ganz verschiedenen Körper handelt, der, den Atomverhältnissen seiner löslichen Bestandteile entsprechend, Tetranickeltriarsenid  $(Ni_4As_3)$  genannt werden soll.

Versuch 1. Behandlung des Minerals mit einer wässerigen Lösung von Silbersulfat, letzteres stark im Überschuß.

Das feingepulverte Mineral (0,363 g) wurde über Nacht mit etwa 750 ccm einer 3,8 g Silbersulfat enthaltenden Lösung digeriert. Alsbald begann sich Silber in prächtigen, weißen, baumförmigen Krystallen abzusetzen. Nach 12 Stunden wurde die geringe Menge von dunklem Rückstand zusammen mit dem reichlichen Absatz von Silber von der grünen Lösung abfiltriert. Der Niederschlag enthielt 1,4089 g metallisches Silber. Nach seiner Entfernung ergab der Rückstand:

und aus der Lösung wurden erhalten:

Das Atomverhältnis der gelösten Bestandteile ist

 $47,55:58,7 = 0.8101 \ 1.24:59 = 0.0210 \ 0.8311 \ Ni(Co)$   $47,05:75 = 0.6273 \ As;$ 

also 0.8311:0.6273 = 3.98:3, das gibt  $Ni_4As_3$ .

Diese Resultate zeigen, daß die durch das Silbersulfat gelöste Substanz 95,84% des untersuchten Materials bildete und daß die empirische Formel  $Ni_4As_3$  das Atomverhältnis der Bestandteile des gelösten Minerals darstellt.

Verhältnis des gefällten Silbers und des Minerals  $Ni_4As_3$ . 0,363 g Material enthalten 0,352 g  $Ni_4As_3$  (M. G. 459, 8).

%  $388,12:107,9 = 3,5970 \ Ag$   $95,84:459,8 = 0,2084 \ Ni_4As_3$  3,5970:0,2084 = 17:1.

d. i.

Tetranickeltriarsenid fällt also Silber aus im Verhältnis von einem Molekül auf 17 Atome Silber oder mit anderen Worten, ein Gramm dieses Nickelarsenides hat die Fähigkeit, 3,99 g metallisches Silber niederzuschlagen.

Versuch 2. Behandlung des Minerals mit einer wässerigen Lösung von Silbersulfat, ersteres im Überschuß.

Es wurde die Möglichkeit erwogen, daß der durch die Silberlösung aufgelöste Körper eine Mischung von normalem Nickelarsenid (Ni3 As2) und Nickelin (NiAs) in molekularen Proportionen sein könne, und um diese Frage aufzuklären, wurde ein Versuch mit teilweiser Oxydation unternommen.

Das gepulverte Mineral (0,4006 g) wurde 12 Stunden lang mit 500 ccm einer 1,52 g Silbersulfat enthaltenden Lösung digeriert. In dieser Zeit wurden 1,045 g metallisches Silber, das heißt 260,9 % des Gewichtes von dem angewandten Material, niedergeschlagen und 0,2628 g, das heißt 65,6 % des Materials, waren in Lösung gebracht, in welcher die gelösten Bestandteile folgendermaßen verteilt waren:

$$Ni(Co) 0,1334 g = 33,30 \%$$

$$As 0,1294 g = 32,30 \%$$

$$0,2628 g = 65,60 \%$$

Das Atomverhältnis der gelösten Bestandteile ist:

$$\%$$
 $33,30:58,7 = 0,5683 \ Ni(Co)$ 
 $32,30:75 = 0,4306 \ As$ 
 $0,5683:0,4306 = 3,96:3.$ 

sowie:

Verhältnis des gefällten Silbers und gelösten Minerals:

260,9:107,9=2,4179 Ag 65,6:459,8=0,1431  $Ni_4As_3$ 2,4179:0,1431 = 16,9:1.

sowie:

Also auch, wenn das Mineral nur teilweise oxydiert wird, gehen vier Atome Nickel und drei Atome Arsenik in Lösung und 17 Atome Silber werden ausgefällt. Es war also ein weiterer Beweis dafür erhalten, daß das lösliche Mineral einen wohlbestimmten Körper und nicht ein Gemenge aus zwei Körpern darstellt.

Bevor diese Beobachtungen (im Januar 1914) gemacht wurden, war im April 1913 von F. Grünling in einer vorläufigen Notiz die Entdeckung eines neuen silberweißen Nickelarsenides durch W. Maucher in München mitgeteilt und das Mineral » Maucherit« genannt worden, dessen definitive Untersuchung, namentlich in krystallographischer Beziehung, dann von Rosati<sup>1</sup>) ausgeführt wurde. Auf Grund der chemischen Analysen, welche

<sup>1)</sup> A. Rosati, über Maucherit und Placodin, diese Zeitschrift 53, 389.

Herr Maucher hatte ausführen lassen, wurde dem Mineral die Formel des normalen Nickelarsenides,  $Ni_3As_2$ , zugeschrieben. Im Februar 4944 berichtete T. L. Walker¹) über ein neues, aus dem Kobaltdistrikt in Ontario erhaltenes Mineral. Die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von Walker's Mineral entspricht genau der Beschreibung von Grünling's Maucherit, jedoch legte Walker das Analysenergebnis, das er von seinem Mineral erhielt, als auf Tetranickeltriarsenid ( $Ni_4As_3$ ) hindeutend aus. In Anbetracht dieser beiden neuen Beobachtungen und der Schlüsse des Autors hinsichtlich der wahren chemischen Verhältnisse des Nickels zum Arsen in dem als Chloanthit erhaltenen Körper, der aber vermittelst der Silbersulfatlösung als Tetranickeltriarsenid befunden wurde, schien es wünschenswert, ein vergleichendes Studium aller drei Substanzen vorzunehmen. Auf meine Bitte stellten die Herren Professor Grünling und Professor Walker in liebenswürdiger Weise Proben ihrer Mineralien zur Verfügung, sodaß die Arbeit unternommen werden konnte.

Versuch 3, — mit Maucherit (Grünling's Mineral von Eisleben, Thüringen). Silberweiße Körner von Maucherit wurden sorgfältig ausgewählt, fein zerstoßen und das schwere Material durch Methylenjodid von der Gangart getrennt. Das Mineral (0,3992 g) wurde über Nacht in 750 ccm einer wässerigen Lösung mit einem Gehalt von 3,12 g Silbersulfat digeriert. Es wurden 1,5702 g Silber niederg-schlagen, entsprechend 393,3.% des Gewichtes des angewandten Materials.

Der Rückstand ergab

und aus der Lösung wurde erhalten:

Die Atomverhältnisse der aufgelösten Bestandteile sind:

$$\begin{array}{ll}
\% \\
48,80:58,7 = 0,8313 \text{ Ni} \\
4,32:59 = 0,0223 \text{ Co}
\end{array} = 0,8536 \text{ Ni} \\
48,50:75 = 0,6467 \text{ As}
\end{array}$$

sowie:

$$0,8536:0,6467 = 3,96:3.$$

<sup>4)</sup> T. L. Walker, Temiskamit, a new nickel arsenid from Ontario. Amer. Journ. Sci. (4) 37, 470.

Aus diesen Berechnungen ergibt sich deutlich, daß das Maucherit genannte Nickelarsenid nahezu 99 % des fraglichen Materials ausmacht und die empirische Formel Ni, As, hat.

Verhältnis des ausgefällten Silbers und von Ni<sub>4</sub>As<sub>3</sub>:

$$\%$$
 $393.8:107.9 = 3.645 Ag$ 
 $98.62:459.8 = 0.2144 Ni_4 As_3$ 

sowie:

$$3,645:0,2144=17.$$

Folglich hat dieses Nickelarsenid die gleiche Fähigkeit in bezug auf das Ausfällen von metallischem Silber wie sie der falsch benannte »Chloanthit« hat, der bereits geprüft war.

Die Hauptbestandteile des Maucherit`sind nach der in der zitierten Arbeit mitgeteilten Analyse von Friedrich: Ni 49,51%, Co 0,93%, As 45,66 %, zusammen 96,10 %; daraus ergeben sich als Atomverhältnisse

$$\left. \begin{array}{l} 49,54:58,7 = 0.8434 \ Ni \\ 0,93:59 = 0,0457 \ Co \end{array} \right\} = 0,8594 \ Ni \\ 45,66:75 = 0,6088 \ As \end{array}$$

sowie:

$$0.8591:0.6088 = 4.23:3.$$

Man ersieht daraus, daß die Resultate jener Analyse der Formel Ni<sub>4</sub>As<sub>3</sub> ungefähr ebensogut entsprechen wie der Formel Ni3 As2.

Versuch 4, - mit Walker's »Temiskamit« von Elk Lake, Ontario. Das Material wurde sorgfältig ausgewählt, durch ein hundertmaschiges Sieb gesiebt und das Pulver so sorgfältig wie möglich von der Gangart durch Methylenjodid getrennt. Das gewogene Mineral wurde zwei Tage lang mit 600 ccm einer 2,33 g Silbersulfat enthaltenden Lösung digeriert:

> 0,4018 g Mineral fällten 1,4937 g gediegen Silber aus.

Aus dem Rückstand wurde weiter erhalten

und aus der Lösung wurde erhalten:

$$0,1916 \text{ g } Ni = 47,69 \% Ni$$
  
 $0,0017 \text{ g } Co = 0,42 \% Co$   
 $0,2951 \text{ g } As_2S_3 = 44,65 \% As$   
 $99,81 \%$ 

Atomyerhältnisse der Bestandteile im Rückstand:

$$\%$$
1,61:59 = 0,0273  $Co = 1$ 
1,94:75 = 0,0259  $As = 1$ 
0,87:32 = 0,0271  $S = 1$ 

und in den gelösten Bestandteilen:

$$\%$$
 $47,69:58,7 = 0.8124 \ Ni$ 
 $0.42:59 = 0.0007 \ Co$ 
 $44,65:75 = 0.5953 \ As$ 
 $0.8131:0.5953 = 4.11:3 = Ni_4 As_3.$ 

sowie:

Dieser Oxydationsversuch zeigt nicht nur, daß die Hauptmasse des einheitlichen Körpers in dem kanadischen Mineral Tetranickeltriarsenid ist, sondern auch, daß ein Körper, dem Kobaltglanz entsprechend, in abschätzbarer Menge vorhanden ist. Das Wismut scheint gediegen vorhanden zu sein. Nach allen analytischen Ergebnissen dieses Versuches läßt sich die natürliche Substanz betrachten als ein Gemenge, bestehend im wesentlichen aus

Verhältnis des kanadischen Tetranickeltriarsenides und des ausgefällten Silbers:

$$\%$$
 $371,7:107,9 = 3,4448 \ Ag$ 
 $92,76:459,8 = 0,2017 \ Ni_4 As_3$ 

sowie:

$$3,4448:0,2017 = 17,08:1 = 17 Ag:1 Ni4 As3.$$

Dieser Versuch zeigt ebenfalls, daß ein Gramm Tetranickeltriarsenid praktisch imstande ist, vier Gramm metallisches Silber niederzuschlagen.

Die Fähigkeit dieses kanadischen Minerals Silber auszufällen hängt, ebenso wie die des falsch benannten Chloanthit von Mansfeld und die des Maucherit von Eisleben, von der Menge Tetranickeltriarsenid ab, die es enthält. Da nun in jedem Fall ein Gewichtsteil des Nickelarsenides ( $Ni_4As_3$ ) imstande ist, 47 Gewichtsteile Silber auszufällen, und da das Oxydationsprodukt auf arsenige Säure beschränkt ist, so dürften die entsprechenden Mengen der Substanzen, die an der Reaktion zwischen Tetranickeltriarsenid und Silbersulfatlösung beteiligt sind, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:  $2Ni_4As_3+17Ag_2SO_4+9H_2O=8NiSO_4+3As_2O_3+9H_2SO_4+34Ag$ .

Eine auffallende Erscheinung bei allen diesen Versuchen ist die Bestimmtheit der Reaktion zwischen Tetranickeltriarsenid und Silbersulfatlösung und sie erinnert an die Reaktion zwischen Silbersulfatlösung und Nickelin, die mit der gleichen Regelmäßigkeit erfolgt.

Da Tetranickeltriarsenid als Mineral von Maucher zuerst beobachtet wurde, so erscheint es angemessen, den von Grünling vorgeschlagenen Namen Maucherit beizubehalten.

### Maucherit von Mansfeld, Thüringen.

Eigenschaften: Spaltbarkeit unvollkommen, Bruch uneben, spröde, Härte 5, spez. Gewicht 7,80, Glanz metallisch, Farbe weiß mit einem Stich ins Rote, Strich schwarz, nicht magnetisch, opak, Schmelzbarkeit 2. Löslich in konzentrierter Salpetersäure unter Entbindung roter Dämpfe von Stickstoffdioxyd. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr ein schwacher Niederschlag von Arsentrioxyd. Im offenen Rohr reichlicher Niederschlag von Arsentrioxyd. Auf Holzkohle ein weißer Niederschlag von Arsenik. Diese Beschreibung des Tetranickeltriarsenides von Mansfeld paßt in gleicher Weise gut auf Walker's kanadisches Mineral und auf Grünling's Maucherit von Eisleben. Ferner zeigte die frisch geschliffene Oberfläche aller drei Körper unter dem Mikroskop betrachtet im reflektierten Tageslicht, daß allen drei eine radialfaserige Struktur gemeinsam ist und daß alle genau die gleiche silbergraue Farbe haben. Für die Bestimmung des spez. Gewichtes mittelst der Standardpyknometermethode des U. S. Geological Survey ist der Autor George Steiger zu Dank verpflichtet. Die Bestimmungen wurden bei 25° C gemacht an dem gepulverten Material, wie es für die oben beschriebenen Versuche benutzt wurde. Zum Vergleiche ist die Tabelle nach fallendem Gehalt der Proben an Maucherit angeordnet:

	Grünling's	Palmer's	Walker's
	Mineral	Mineral	Mineral
% Ni <sub>4</sub> As <sub>3</sub> :	98,62	95,84	92,76
Spez. Gewicht:	7,84	7,80	7,73

## Krystallographische Eigenschaften.

Tetragonal. Die drei Proben von Maucherit, die bei diesen Versuchen zur Anwendung kamen, waren alle von der derben Varietät mit keinerlei Anzeichen einer Krystallform. Wie bereits erwähnt (S. 435), hat jedoch A. Rosati die Ergebnisse einer eingehenden krystallographischen Untersuchung von Grünling's Maucherit veröffentlicht, wobei seine Ergebnisse auf reichlichem neuem Material begründet sind, das Maucher selbst lieferte. Nach Rosati ist Maucherit tetragonal, seine gewöhnliche Form sind dünne quadratische Täfelchen nach der Basis mit stark gestreiften Randflächen.

#### Maucheritvorkommen in Thüringen.

Im Mansfelder Minenbezirk, nicht weit von Eisleben, wo Grünling's Maucherit gefunden wurde, ist das »Sangerhäuser Revier¹) « lange berühmt durch seine reiche Ausbeute an Nickelerzen. In einem ausführlichen Bericht über die Nickelerze dieses Bezirkes stellte Bäumler²) 1857 fest, daß die vorherrschende Varietät des Nickelins bei Sangerhausen schwach glänzend war und einen Stich ins Graue hatte. Diese helle Farbe schrieb Bäumler Chloanthit ( $NiAs_2$ ) und Kobaltglanz (CoAsS) zu, die mechanisch dem eigentlichen Nickelin (NiAs) beigemengt seien. Grunow's³) Analyse des Erzes stimmt mit dieser Ansicht nicht überein, welche erfordert, daß das Verhältnis der Prozentwerte von Nickel zum Arsen für Nickel einen geringeren Wert ergebe als im Nickelin (1:1), während das Umgekehrte der Fall ist; tatsächlich ist es das dem Tetranickeltriarsenid entsprechende Verhältnis ( $Ni_4As_3$ ).

Zusammensetzung des Sangerhausener Erzes nach Grunow:

$$Ni(Co?) = 48,4 \%$$
 $As = 48,7 \%$ 
 $S = 2,8 \%$ 
 $99,9 \%$ 

Angesichts unserer jetzigen Kenntnis des Auftretens von Grünling's Maucherit in den benachbarten Gruben zu Eisleben und von Palmer's Maucherit erscheint es möglich, daß das schwach glänzende Nickelarsenid, das Bäumler als eine Varietät des Nickelins betrachtete, wirklich Tetranickeltriarsenid war, das heißt Maucherit mit mechanisch beigemengtem Kobaltglanz oder dem ihm entsprechenden Nickelerz, und daß das hellfarbige Erz, das Grunow untersuchte, wesentlich bestand aus

85,4 % Maucherit (Ni<sub>4</sub>As<sub>3</sub>)

und

14,5 % Kobaltglanz (CoAsS).

Auf Grund dieser Betrachtungen läßt sich vermuten, daß Maucherit einen nicht unbeträchtlichen Teil der Ausbeute des Mansfelder Minenbezirks bildete. Ferner ist es möglich, daß unter dem falschen Namen anderer Mineralien, wie Chloanthit oder Rammelsbergit, sich Maucherit auch in Mineraliensammlungen findet. Seine Identität läßt sich rasch feststellen durch entsprechende Behandlung mit verdünnter Silbersulfatlösung.

<sup>1)</sup> So genannt von Bäumler.

<sup>2)</sup> Über das Vorkommen von Nickelerzen im Mansfeldschen Kupferschiefergebirge, Bäumler, Zeitschr. d. deut. geol. Ges. 4857, 9, 25-50.

<sup>3)</sup> Ebenda, S. 40.

In Ergänzung zu den oben beschriebenen Versuchen mit Maucherit wurden ebenfalls quantitative Oxydationsversuche mit mehreren anderen Arsenikmineralien gemacht, mit Nickelin (NiAs), Smaltin  $(CoAs_2)$ , Kobaltglanz (CoAsS) und Arsenkies (FeAsS), und einige Schlüsse aus diesen Versuchen sollen in einer kurzen Zusammenfassung festgestellt werden.

#### Zusammenfassung.

- 1. Das Mineral Maucherit, Tetranickeltriarsenid  $(Ni_4As_3)$ , das den höchsten Nickelgehalt aller bekannten Nickelarsenide aufweist, ist ein einheitlicher Körper. Es scheint ziemlich verbreitet vorzukommen, da es in einem Jahre in zwei Erdteilen aufgefunden wurde.
- 2. Silbersulfatlösung ist ein wirksames Lösungsmittel für reine Arsenide, um sie zur Analyse aufzuschließen.
- 3. In Sulfarseniden, die besser Arsenosulfide genannt werden, scheint der Schwefel in einer Atomverbindung mit dem Arsen zu stehen, indem die Schwefelarsengruppe (AsS) der oxydierenden Wirkung der Silbersalzlösung hartnäckig widersteht. Der Schwefel läßt sich folglich betrachten als Schützer des Arsens gegen Oxydation durch Silbersalzlösung.
- 4. In Gegenden, die reich sind an Ablagerungen von gediegenem Silber, das von Arsenmineralien begleitet wird, darf man die Quelle für das Silber eher der Einwirkung von Arseniden als von Arsenosulfiden, wie z. B. Arsenkies (FeAsS) und Kobaltarsenosulfid (CoAsS), d. h. Kobaltglanz, auf Silbersalzlösungen zuschreiben.
- 5. Die Fähigkeit eines Nickel- oder Kobaltarsenides Silber niederzuschlagen, hängt von der vorhandenen Menge des nicht an Schwefel gebundenen Arsens ab, d. h. vom Arsen der einfachen Arsenide.

Das Studium der Erzanreicherung führt auf Probleme, deren Lösung eine Kenntnis der chemischen Eigenschaften der einheitlichen Körper erfordert, die in vielen Mineralgemengen enthalten sind, und hier gibt es viel zu erforschen betreffs des Verhaltens der erzbildenden Mineralien gegenüber Metallsalzlösungen, die in Berührung mit ihnen kommen können. In Zukunft, wenn dem chemischen Verhalten der Mineralien so viel Beachtung gezollt wird, wie bisher auf ihre gesamte Zusammensetzung und die Bestimmung ihrer physikalischen Eigenschaften verwandt wurde, hat man Grund zu der Annahme, daß die chemische Mineralogie ein mehr systematisch angewandter und nützlicherer Zweig der mineralogischen Wissenschaft werden wird, als das heutzutage der Fall ist.

U. S. Geological Survey, Washington, 8. Juli 1914.

# XXV. Ein neues Zweikreisgoniometer, seine Anwendung und Hilfsapparate.

Von

F. Stöber in Gent.

(Hierzu Tafel XI.)

Die bis jetzt beschriebenen Zweikreisgoniometer lassen für den einen der beiden Teilkreise nur eine beschränkte Drehung zu, und das hat zur Folge, daß ein bestimmtes Gebiet der Krystallbegrenzung der Messung unzugänglich bleibt. Man kann dieses Gebiet zwar wesentlich dadurch verringern, daß man das Kollimatorrohr entfernt und in dem Fernrohr einen Gauß'schen Spiegel anbringt (v. Fedorow), aber diese Autokollimation des Fernrohrs läßt sich nur zu Messungen an gutspiegelnden größeren Krystallen anwenden. Für die anderen Goniometer mit getrennten Fernund Kollimatorrohren (V. Goldschmidt, v. Groth) kann das unzugängliche Gebiet durch Verkleinerung des Einfallswinkels eingeschränkt werden, aber es ist nicht möglich, auf diese Weise eine erhebliche Vergrößerung des meßbaren Bereichs zu erzielen, weil bei zu kleinem Einfallswinkel der Beobachter durch die Beleuchtungslampe belästigt wird und außerdem die Reflexe in gewissen Fällen sehr lichtschwach werden. Nun sind ja die Krystalle vielfach unvollständig ausgebildet, und wenn man dann den nicht ausgebildeten Teil des Krystalles mit dem unzugänglichen Meßbereich zusammenfallen läßt, so bietet die beschränkte Drehung des zweiten Teilkreises keine weiteren Schwierigkeiten; in allen anderen Fällen muß man aber bekanntlich, um eine vollständige Bestimmung des Krystalles zu erhalten, diesen zur Messung seiner zweiten Hälfte »umlegen« (G. Wulff), und das ist nicht allein zeitraubend, sondern kann auch leicht Veranlassung zu Versehen geben und bildet jedenfalls einen Übelstand in der zweikreisigen Messung. Kurz, die bekannten Theodolitgoniometer erfordern entweder sehr gut ausgebildete Krystalle oder bieten einen in sehr vielen Fällen ungenügenden Meßbereich.

Ein Zweikreisgoniometer, das allen billigen Anforderungen genügen soll, muß die vollständige Messung eines rundum ausgebildeten Krystalls möglich machen und darf dabei doch an die Flächenausbildung keine größeren Ansprüche als ein gewöhnliches Goniometer stellen; ein solches Instrument würde viel zur Erleichterung und allgemeineren Einführung der theodolitischen Messungen beitragen, aber es ist nicht leicht, den beiden Bedingungen gleichzeitig gerecht zu werden. Es scheint mir jedoch, daß in dem in Fig. 1, Taf. XI abgebildeten Goniometer eine praktische Lösung der Aufgabe gefunden ist 1).

## I. Beschreibung.

Das Goniometer besteht aus einem vertikalen Ringe (äußerer Durchmesser 23 cm), der auf einen schweren, gußeisernen Fuß aufgeschraubt ist; in dem Ringe dreht sich um eine horizontale Axe der Teilkreis V, auf dem wieder die Fassung eines kleineren Teilkreises Z so befestigt ist, daß die Drehaxe von Z auf der Axe des Kreises V senkrecht steht. Der Kollimator K und das Fernrohr F lassen sich beide um eine vertikale Axe drehen: K bewegt sich mit einem Schlittenfuß auf einem kreisförmigen Ringe ohne Teilung und läßt sich in jeder Stellung durch eine Schraube festklemmen; das Fernrohr sitzt auf einem horizontalen Arme und dreht sich mit seinem Nonius um einen horizontalen geteilten Kreisbogen S; es kann eine Drehung von 180° ausführen. Die Nonien der Kreise Z und S geben die Minuten, diejenigen des Kreises V die halben Minuten. Die Kreise Z und S haben die beliebte Feinstellung der einkreisigen Fueß'schen Goniometer, der große Kreis V dagegen wird durch ein Zahnrad mit Trieb T (in der Figur nicht sichtbar) feingestellt; diese Triebbewegung gestattet eine rasche Drehung und auch eine sehr genaue Einstellung, aber der Kreis V kann auch schneller, ohne Benutzung des Triebes gedreht werden, indem man gleichzeitig auf den Träger des Kreises Z und den Klotz Q drückt.

Der Kreis Z entspricht in seinen Drehungen genau dem Teilkreis, und der Justierknopf J (abgesehen von kleinen, unwesentlichen Änderungen) dem Justierknopf eines einkreisigen Goniometers.

Die optische Ausrüstung ist ganz gleich derjenigen der Goniometer II, sodaß also die gewöhnlich nicht benutzten Signalrohre und Fernrohrokulare auch für dieses neue Instrument dienen können.

<sup>4)</sup> Das Instrument wurde nach meinen Zeichnungen von R. Fueß in Berlin hergestellt; ich fühle mich verpflichtet, der bewährten Firma und besonders dem Leiter der II. Abteilung, Herrn C. Leiß, für das freundliche Entgegenkommen und die viele Mühe, die auf den Bau des Instruments verwandt wurde, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

444 F. Stöber.

Der Klotz Q dient als Gegengewicht für den Teilkreis Z, den Justierknopf usw.; er hat eine genau nach der Axe des Kreises Z gerichtete Durchbohrung, in welcher sich mit sanfter Reibung eine Stahlaxe verschieben läßt, die eine durch 3 Stellschrauben justierbare Platte trägt. Diese Platte dient zu Untersuchungen, die weiter unten besprochen werden sollen; sie ist schwach poliert und wird bei den goniometrischen Messungen durch einen Deckel aus geschwärztem Blech bedeckt.

Das Goniometer ruht auf drei Füßen, die mit Rollen versehen sind; diese Rollen laufen auf einer kreisförmigen, durch Schrauben einstellbaren Schiene, sodaß das ganze Instrument sich also sehr bequem um die Vertikale drehen läßt.

## II. Prüfung.

Wir setzen zur Abkürzung:

V-Axe = Axe des Kreises V,

Z-Axe  $\Rightarrow$   $\Rightarrow$  Z

F-Axe  $\Rightarrow$   $\Rightarrow$  Fernrohrs F,

K-Axe  $\Rightarrow$   $\Rightarrow$  Kollimators K,

S-Axe = » Kreises S = Normale der Spiegelungsebene S,

Q-Axe = Axe der in Q verschiebbaren Stahlstange.

Abgesehen von den auf die Richtigkeit der Teilungen bezüglichen Anforderungen muß das Instrument folgenden Bedingungen genügen:

# 1. Die Axen müssen sich in einem Punkte, dem Zentrum des Instruments, schneiden.

Man setzt eine Nadel auf das Tischchen des Goniometers, klemmt das Fernrohr fest und stellt mit vorgeschlagener Lupe auf die Nadelspitze ein; dann dreht man nacheinander die Kreise V und Z: hierbei darf die Nadelspitze ihre Lage nicht verändern. Darauf dreht man auch das Fernrohr um die S-Axe und prüft, ob auch bei dieser Drehung das Bild der Nadelspitze sich nicht bewegt; endlich stellt man das Fernrohr auf den Kollimator (Schrauf'sches Signal) ein: Die Bilder des Signalmittelpunktes und der Nadelspitze müssen in jeder Fernrohr-Kollimator-Stellung mit dem Bilde des Fadenkreuzmittelpunktes zusammenfallen.

## 2. Die V-Axe muß in der Spiegelungsebene S liegen.

Man dreht das Fernrohr so gut als möglich in die zum Kreise V senkrechte Stellung, setzt vor das Okular einen Gauß'schen Spiegel, sodaß das Fernrohr also für Autokollimation eingerichtet ist, befestigt auf dem Tischchen des Goniometers eine kleine Glasplatte mit planparallelen Flächen, von denen die eine versilbert ist, und stellt dieselbe so, daß sie annähernd

parallel zur Z-Axe ist. Jetzt justiert man die Glasplatte mit Hilfe der Justierschrauben, bis die Bilder des gespiegelten und des direkt gesehenen Fadenkreuzes zusammenfallen, und dreht dann den Kreis V um einen größeren Winkel, etwa  $180^{\circ}$ ; trennen sich die Bilder bei dieser Drehung, so bringt man sie wieder zur Koinzidenz, indem man die Stellung des Fernrohrs und der Glasplatte verbessert, dreht dann den Kreis V wieder um  $480^{\circ}$  und so fort, bis die Bilder bei einer vollständigen Umdrehung des Kreises V sich nicht mehr gegeneinander verschieben. Ist das der Fall, so ist die obige Bedingung erfüllt, und in der so erhaltenen Stellung des Fernrohrs fallen dann die F- und V-Axen zusammen.

Es ist zu beachten, daß dies neue Instrument sich durch die Lage der V-Axe von allen bekannten Zweikreisgoniometern unterscheidet: in den letzteren steht in der Tat die der V-Axe entsprechende Axe immer senkrecht zur Spiegelungsebene.

#### 3. Die V- und Z-Axen müssen senkrecht zueinander stehen.

Ist die soeben beschriebene Justierung gelungen, so dreht man den Kreis Z in irgendeiner seiner Stellungen um genau  $180^{\circ}$ , sodaß dann die andere Seite der Silberschicht einspiegelt: die beiden Bilder des Fadenkreuzes müssen auch dann wieder zusammenfallen.

## 4. Die Drehungsaxe des Fernrohrs soll mit der S-Axe zusammenfallen.

Man setzt auf das Goniometer einen Krystall, der eine genau ausgebildete Zone mit mindestens drei gutspiegelnden Flächen besitzt, stellt die Zonenaxe möglichst gut parallel zur Z-Axe und dreht das Fernrohr so, daß es etwa  $120^{\circ}$  mit dem Kollimator bildet. Dann justiert man den Krystall mit Hilfe der Justierschrauben und durch Drehen des Kreises V, bis die verschiedenen Flächen der Zone allein durch Drehung des Kreises Z zur genauen Einspiegelung gebracht werden können. Darauf ersetzt man den Krystall durch die unter 2. erwähnte Glasplatte, gibt dem Fernrohr Autokollimation und justiert die Platte, bis die beiden Bilder des Fadenkreuzes zusammenfallen: dreht man jetzt den Kreis Z und das Fernrohr in derselben Richtung um dieselben Winkel, so müssen die Fadenkreuzbilder auch in jeder der neuen Stellungen zusammenfallen.

## 5. Die Q-Axe muß parallel zur Z-Axe sein.

Man stellt nach 4. die Z-Axe senkrecht zur Spiegelungsebene, befestigt den hierbei benutzten Krystall auf der Mitte der Platte Q und justiert die Zone mit Hilfe der Stellschrauben: die Flächen der Zone müssen dann durch Drehung um die Q-Axe zur Einspiegelung kommen.

# III. Hauptstellungen der Z-, F- und K-Axen.

Die Hauptstellungen der Z-Axe sind (Fig. 2):

Um diese Stellungen zu finden, verfährt man so, wie oben unter II, 4. angegeben ist; können wenigstens drei Flächen einer Zone durch alleinige Drehung des Z-Kreises zum Einspiegeln gebracht werden, so ist die an einem der Nonien des Kreises V abgelesene Stellung der Z-Axe die  $Z_0$ - oder  $Z_u$ -Stellung, mit der die anderen Stellungen Winkel von 180° ( $Z_u$ - oder  $Z_0$ -Stellung) und 90° ( $Z_r$ - und  $Z_t$ -Stellungen) bilden.

Die Hauptstellungen des Fernrohrs und des Kollimators sind:

F-Axe  $\parallel V$ -Axe (Stellung  $F_s$ ); K-Axe  $\parallel V$ -Axe (Stellung  $K_s$ ); F-Axe und K-Axe symmetrisch gelegen zu der durch die Axenrichtungen  $Z_o$ ,  $Z_u$ ,  $Z_r$ ,  $Z_l$  bestimmten Ebene (Stellungen  $F_r$ ,  $K_l$ ); F-Axe  $\parallel K_l$  (Stellung  $F_l$ ); K-Axe  $\parallel F_r$  (Stellung  $K_r$ ).

 $F_s$  ist schon oben unter II, 2. gefunden und damit ist auch  $K_s$  gegeben. Um  $F_r$  und  $K_l$  zu bestimmen, befestigt man auf dem Goniometer ein Glasplättchen mit planparallelen Flächen so, daß es annähernd senkrecht auf der Z-Axe steht; dann gibt man der Z-Axe die  $Z_{l}$ -(oder  $Z_{r}$ -)Stellung, dreht das Fernrohr so, daß seine Axe rechts von  $F_s$  genau 30° mit  $F_s$ bildet, und justiert dann das Glasplättchen mit Hilfe der Justierschrauben und durch Drehung des Kollimators, bis sein Reflex bei einer vollen Umdrehung des Kreises Z sich nicht mehr gegen das Fadenkreuz verschiebt; durch Drehen des Kreises V um 180° muß das Plättchen ebenso spiegeln. Die so erhaltenen Stellungen des Fernrohrs und des Kollimators sind  $F_r$ bzw. Kt. Es kann auch anders verfahren werden: man bringt das mit Autokollimation versehene Fernrohr in die Stellung  $F_s$ , den Kreis Z in die  $Z_0$ - (oder  $Z_u$ -)Stellung, befestigt auf dem Goniometer das Glasplättchen so, daß es annähernd | zur Z-Axe ist, justiert es durch eine der Schrauben und durch Drehen des Kreises Z, bis es genau einspiegelt, also senkrecht zu F<sub>s</sub> steht, dreht den Kreis Z um 90° und das Fernrohr nach rechts um 30°, und stellt dann endlich den Kollimator so, daß das Glasplättchen genau in der gewöhnlichen Weise einspiegelt.

Die Stellungen  $F_l$  und  $K_r$  finden sich auf ähnliche Weise oder indem man das Fernrohr auf  $K_l$  (Stellung  $F_l$ ) und den Kollimator auf  $F_r$  (Stellung  $K_r$ ) einstellt.

Man bestimmt diese Hauptstellungen der Axen Z, F und K so genau als möglich und trägt sie in eine schematische Zeichnung (Fig. 2) ein, um sie immer zur Hand zu haben.

## IV. Anwendung und Hilfsapparate.

Dieses Zweikreisgoniometer kann nicht allein zu goniometrischen Messungen, sondern auch noch, und zwar in sehr einfacher Weise, zu vielen anderen Untersuchungen dienen. Es findet Anwendung:

#### 1. zu einkreisigen Messungen.

Man dreht die Axe Z in die  $Z_0$ - oder  $Z_u$ -Stellung und benutzt nur den Kreis Z. Befindet sich die Z-Axe in der  $Z_u$ -Stellung, so gleicht das Instrument ganz einem gewöhnlichen Fueß'schen Goniometer.

Daß das Goniometer sofort zu einkreisigen Messungen dienen kann, ist nicht ohne Wert, denn häufig will man nur einen Winkel oder eine Zone messen, und in solchen Fällen ist die Benutzung der bekannten Theodolitgoniometer im günstigsten Falle umständlich, sodaß dann gewöhnlich wieder das einkreisige Goniometer zur Hilfe genommen wird. Das ist jetzt nicht mehr nötig; man kann jeden Augenblick von der zweikreisigen Messung zur einkreisigen übergehen und umgekehrt.

#### 2. zu zweikreisigen Messungen.

Man benutzt die beiden Kreise V und Z; die Ablesungen am Kreise Z geben die sphärischen Längenwinkel  $\varphi$ , die Ablesungen am Kreise V die Breitenwinkel oder Polhöhen  $\varrho$ . Fernrohr und Kollimator befinden sich in den Stellungen  $F_r$  bzw.  $K_l$  (oder  $F_l$  bzw.  $K_r$ ).

Für diese Messungen zeichnet sich das Instrument erstens durch die gewöhnliche, bewährte und lichtstarke Signalgebung aus: auch kleine und schlecht spiegelnde Flächen geben Reflexe; man benutzt das Schrauf'sche oder das Punktsignal; allgemein, auch für sehr kleine Flächen, wäre das in Fig. 3 gezeichnete Signal vorteilhaft.

Zweitens ist durch dieses Goniometer die Möglichkeit gegeben, einen Krystall rundum, ohne Umlegen, zu messen: die Kreise V und Z können vollständige Umdrehungen ausführen, und in keiner ihrer Stellungen wird das einfallende oder gespiegelte Licht abgeschnitten. Man kann sogar einen Krystall zweimal messen, indem man das erste Mal den Kreis Z von von  $Z_l$  über  $Z_0$  nach  $Z_r$ , und das zweite Mal von  $Z_l$  über  $Z_u$  nach  $Z_r$  dreht; die Messung mit Hilfe der ersteren Drehungen ist für die Ablesungen wohl die bequemere. Selbstverständlich darf die Haftstelle des Wachses nicht eine Fläche vollständig bedecken; man setzt den Krystall auf eine Ecke, eine Kante oder eine größere Fläche auf.

Die Aufgabe, eine bestimmte Fläche  $\pi$  (Polfläche) so zu stellen, daß sie zur Z-Axe senkrecht steht, läßt sich hier sehr leicht lösen. Man befestigt den Krystall so auf seinem Tischchen, daß die Fläche  $\pi$  so gut wie möglich der Ebene desselben parallel ist; sind für die Lage von  $\pi$  Winkel

F. Stöber.

448

gegeben, so kann man das Auge in der Abschätzung dadurch unterstützen, daß man die Winkel roh auf Papier zeichnet und dann das Tischchen so hält, daß die Schnittlinie seiner Ebene mit der in Betracht kommenden Fläche senkrecht auf dem Papier steht und durch die betreffende Winkelecke geht: durch Visieren aus angemessener Entfernung prüft man dann leicht, ob der projizierte Winkel sich mit dem gezeichneten deckt.

Zum Aufsetzen des Tischchens auf das Goniometer dreht man die Z-Axe am besten in die  $Z_u$ -Stellung: denn in dieser Stellung ist es am leichtesten, dem Krystall die richtige Lage in bezug auf die Justierbewegungen  $(J_1, J_2)$  zu geben.

Wegen der abweichenden Bauart des Instruments betrachten wir kurz folgende Hauptfälle:

a) Die Polfläche  $\pi$  ist eine vorhandene Fläche.

Man bringt die Z-Axe genau in die  $Z_l$ -Stellung und justiert mit Hilfe der Justierdrehungen  $J_1$ ,  $J_2$ , bis sich der Reflex der Fläche  $\pi$  bei einer vollen Umdrehung des Kreises Z nicht mehr gegen das Fadenkreuz verschiebt.

b) Die Fläche  $\pi$  soll senkrecht zu einer Zone stehen.

Man dreht die Z-Axe in die  $Z_0$ - (oder  $Z_u$ -) Stellung und justiert in der gewöhnlichen Weise die betreffende Zone.

c) Die Polfläche soll senkrecht zu einer Symmetrieaxe stehen.

Die Symmetrieaxe heiße a und sie sei zunächst mehr als zweizählig. Dann besitzt der Krystall eine oder mehrere Gruppen von wenigstens drei Flächen, die zu a gleichgeneigt sind; wir wählen eine dieser Gruppen mit den Flächen  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ , deren Normalen mit der Axe a den Winkel a bilden a braucht aber nicht bekannt zu sein). Das Tischchen wird auf dem Goniometer so gestellt, daß die Drehaxe von a der Fläche a annähernd parallel ist, und von den beiden anderen Flächen nennen wir diejenige a deren Richtung sich am meisten der zu der Drehaxe von a parallelen Richtung nähert. Jetzt drehen wir den Kreis a so, daß der a (a can a can zeigenen a sit, und justieren a durch a und Drehen von a chiehen von a durch a durch a durch alleinige Drehung von a der Reihe nach zur genauen Einspiegelung gebracht werden können; dann ist der a (a can gleich dem Winkel a.

Ist a zweizählig, so sei der Winkel, den die Flächennormalen eines der zu a symmetrisch gelegenen Flächenpaare mit a bilden, wieder  $\alpha$ : man stellt das Tischchen so, daß die Drehaxe von  $J_1$  der Kante des betrachteten Flächenpaares parallel geht, bringt die Z-Axe in eine solche Stellung, daß der  $\angle J$  (Z-Axe:  $Z_l$ ) schätzungsweise gleich  $\alpha$  ist, und justiert durch  $J_2$ ,  $J_1$ 

und Drehen von V, bis die beiden Flächen nacheinander durch alleinige Drehung von Z um 180° genau zur Einspiegelung kommen. Der Winkel, den jetzt die Z-Axe mit  $Z_l$  bildet, ist gleich  $\alpha$ .

# d) Die Fläche $\pi$ liegt in einer Zone und bildet mit der Normalen einer ihrer Flächen (f) den Winkel $\alpha$ .

Man stellt das Tischchen so, daß die Drehaxe von  $J_1$  so gut wie möglich auf der Zonenaxe senkrecht steht, bringt die Z-Axe ungefähr in die Stellung  $Z_l$ , und justiert durch  $J_1$  und Drehen des Kreises Z, bis durch alleinige Drehung von V die Flächen der Zone zur Einspiegelung gebracht werden können; darauf stellt man die Z-Axe auf der richtigen Seite von  $Z_l$  so, daß der  $\not\hookrightarrow$  (Z-Axe:  $Z_l$ ) =  $\alpha$  ist, und justiert durch  $J_2$  (und wenn nötig, durch Drehen des Kreises Z) bis die Fläche f spiegelt, prüft durch Drehen des Kreises V, ob die Zonenaxe noch zu diesem Kreise senkrecht steht, verbessert, wenn nötig, ihre Stellung durch  $J_1$  usf., bis alle Flächen der Zone durch alleinige Drehung von V genau zur Einspiegelung gebracht werden können und der Reflex von f sich in dem Augenblicke einstellt, wo die Z-Axe mit  $Z_l$  den gegebenen Winkel  $\alpha$  bildet.

# e) Die Polfläche bildet mit zwei gegebenen Flächen $f_1$ und $f_2$ die Winkel $\alpha_1$ und $\alpha_2$ .

Man setzt das Tischchen so auf das Goniometer, daß die Drehaxe von  $J_1$  der Fläche  $f_1$  annähernd parallel geht, stellt den Kreis Z in passender Weise (aber anfangs nur roh und erst später genau) so ein, daß der  $\not\subset (Z$ -Axe :  $Z_l) = \alpha_1$  ist, justiert durch  $J_1$  und Drehen von Z, bis  $f_1$  spiegelt, dreht dann V so, daß, auf der richtigen Seite von  $Z_l$ , der  $\not\subset (Z$ -Axe :  $Z_l) = \alpha_2$  wird, justiert durch  $J_2$  und Drehen von Z, bis  $f_2$  spiegelt, dreht dann die Z-Axe wieder in die erstere Stellung, justiert  $f_1$  usf., bis durch Drehen der Kreise V und Z die Flächen  $f_1$  und  $f_2$  in dem Augenblicke zur Einspiegelung kommen, wo der Winkel (Z-Axe :  $Z_l$ ) =  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  ist; der Winkel, um den der Kreis Z zwischen den beiden Einspiegelungen der Flächen  $f_1$  und  $f_2$  gedreht werden muß, mißt den von den Zonen  $[\pi:f_1]$  und  $[\pi:f_2]$  gebildeten Winkel.

## 3. Zu goniometrischen Messungen von Krystallen in Flüssigkeiten.

Zu einkreisigen Messungen benutzt man ein dreiseitiges Hohlprisma, dessen einer (von den Flächen p, p' gebildeter) Winkel gemessen wird. Da die das Prisma begrenzenden Glasplatten wohl nur selten genau parallele Wände haben und also bei der Messung des Prismenwinkels doppelte Bilder geben, so ist es gut, diesen Winkel an dem gefüllten Prisma zu bestimmen, denn dann ist das Spiegelbild der inneren Wand der Glasplatten viel lichtschwächer als das äußere, sodaß sich die beiden Bilder gut unterscheiden

450 F. Stöber.

lassen; so kann man den von den äußeren Wandungen gebildeten Winkel, der wesentlich in Betracht kommt, messen, ohne sich einem Irrtum auszusetzen. Der verhältnismäßig kleine Fehler, der dadurch entsteht, daß die innere Wand der äußeren nicht genau parallel ist, kann bei dem verhältnismäßig geringen Unterschied der Brechungsverhältnisse des Glases und der Flüssigkeit in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

Der Winkel der Flächen p, p' sei  $\alpha$ ; man dreht die Z-Axe in die  $Z_0$ -Stellung, setzt das mit der Flüssigkeit gefüllte Prisma auf die Platte Q, justiert die zu messende Zone sowie die Flächen p, p' des Prismas bei der gewöhnlichen Fernrohr-Kollimatorstellung  $(F_r, K_l)$ , gibt darauf dem Fernrohr eine solche Stellung  $F_r^p$ , daß  $\not \to (F_r^p:F_l) = \alpha$  ist, und dreht endlich das Prisma in passender Richtung so, daß eine (p) der Flächen p, p' auf der F-Axe senkrecht steht; die richtige Stellung der Fläche p wird geprüft, indem man das Fernrohr einen Augenblick für Autokollimation einrichtet. Ist  $p \perp F$ -Axe und liegt die Kante p:p' rechts, so ist dann auch  $p' \perp K$ -Axe.

Sollen zweikreisige Messungen ausgeführt werden, so muß man ein verhältnismäßig hohes Gefäß von quadratischem (oder rechteckigem) Querschnitt benutzen, welches zwei genau parallele Seitenplatten p, p' besitzt. Man klemmt dieses Gefäß auf der Platte Q fest, justiert wie vorhin die zu untersuchende Zone, füllt die Flüssigkeit in das Gefäß, dreht dann das Fernrohr in die F<sub>s</sub>-Stellung, gibt ihm Autokollimation, justiert eine der Flächen p, p<sub>1</sub> so, daß sie auf der F-Axe senkrecht steht, und dreht das Fernrohr wieder in die F<sub>x</sub>-Stellung zurück. Jetzt stehen die Flächen p, p' senkrecht zur V-Axe und symmetrisch zur F- und K-Axe, sodaß also durch das Vorhandensein der Flüssigkeit die Lage des Reflexes nicht beeinflußt wird (Fig. 4), selbst dann nicht, wenn der V-Kreis gedreht wird. Natürlich kann der V-Kreis nur in beschränktem Maße gedreht werden, aber die ausführbare Drehung — etwa 30° zu beiden Seiten von  $Z_0$  — wird für die hier hauptsächlich in Betracht kommenden Untersuchungen des Krystallwachstums (Miers1) überreichlich genügen; so wird das von Miers angewandte besondere Okular entbehrlich, und die Beobachtungen gewinnen dadurch wesentlich an Einfachheit.

# 4. Zu spektrometrischen Messungen in Luft oder Flüssigkeiten.

Man bringt die Z-Axe in die  $Z_o$ - (oder  $Z_u$ -) und den Kollimator in die  $K_s$ -Stellung. So läßt sich das Goniometer in derselben Weise wie ein einkreisiges Goniometer als Spektrometer benutzen, es hat aber den Vorzug, daß es sofort auch zu spektrometrischen Messungen in Flüssigkeiten<sup>2</sup>) dienen kann: man setzt das mit Flüssigkeit gefüllte Hohlprisma auf die Platte  $Q_s$ 

<sup>4)</sup> D. Z. 39, 223.

<sup>2)</sup> D. Z. 12, 209; 28, 409.

justiert es mit Hilfe der Stellschrauben und dreht dasselbe dann um die Q-Axe in die Stellung der Minimalablenkung, usw. Die Stellung des Hohlprismas wird hier bestimmt, indem man mit Hilfe des für Autokollimation eingerichteten Fernrohrs die Lage der Austrittsfläche ermittelt.

#### 5. Zu totalreflektometrischen Messungen (nach Kohlrausch).

Für diese Messungen ist ein besonderer Krystallhalter erforderlich, denn man muß bekanntlich den Krystall in der Flüssigkeit um die Normale der spiegelnden Fläche drehen können, und damit das mit der nötigen Genauigkeit geschehen kann, muß die Möglichkeit gegeben sein, den Krystall so zu justieren, daß die Axe der Drehbewegung mit der erwähnten Normale zusammenfällt. Da die bekannten Krystallhalter diese Bedingungen nicht erfüllen, so habe ich einen neuen Krystallhalter herstellen lassen (Fig. 5a und 5b); er besteht aus einem kleinen Teilkreis (Fig. 5a), der sich mit Hilfe des Triebes T in dem äußeren Ringe um die Normale der Zeichnung drehen läßt; dieser Kreis ist in Winkel von 5° geteilt und der Nonius gibt die einzelnen Grade. Der Krystall wird mit Seccotine oder einem ähnlichen Klebstoff - denn Wachs und dgl. wird durch die gebräuchlichen Flüssigkeiten zersetzt — auf der Schraube k so befestigt, daß die zu untersuchende Fläche f der Ebene des Teilkreises so gut als möglich parallel geht; die Schraube k dreht sich in einem auf der Rückseite (Fig. 5b) des Halters gelegenen, kreisbogenförmigen Schlitten, der durch den Trieb R auf einer entsprechenden Schiene nach rechts oder links etwas verschoben werden kann, sodaß der Krystall also in der gezeichneten Stellung des Triebes R eine beschränkte Drehung um die Vertikale ausführen kann.

Man setzt diesen Halter an Stelle des Tischchens auf das Goniometer, dreht die Z-Axe in die  $Z_0$ -Stellung, ersetzt das Fernrohrokular durch das den Fuess'schen Goniometern II beigegebene Okular (mit Vorsatzlinse vor dem Objektiv), das gewöhnlich zur Messung des optischen Axenwinkels dient, und gibt dem Fernrohr und dem Kollimator die  $F_r$ - bzw.  $K_l$ -Stellung. Jetzt wird zunächst, mit Hilfe der Justierschrauben und durch Drehen des Z-Kreises, das Spiegelbild der Teilkreisebene eingestellt und dann der innere Konus von Z durch die Klemmschraube an den Teilkreiskonus festgeklemmt; darauf bringt man durch Drehen des Knopfes K (Fig. 5b) den Reflex der Fläche f auf den Horizontalfaden des Fadenkreuzes und justiert dann mit Hilfe des Triebes R, bis die Reflexe des Teilkreises und der Fläche f zusammenfallen. Diese Reflexe dürfen sich dann bei einer vollen Umdrehung des Teilkreises mit Hilfe des Triebes T nicht mehr trennen. So können auch äußerst kleine Flächen ganzer Krystalle genau justiert und zu totalreflektometrischen Messungen benutzt werden.

Ist die Krystallfläche so justiert, dann dreht man den Kreis Z nach links um 90°, bringt das Fernrohr in die  $F_s$ -Stellung, setzt das Flüssigkeits-

452 F. Stöber.

gefäß auf die Platte Q, füllt die Flüssigkeit ein, gibt dem Fernrohr Autokollimation und justiert die Planfläche des Gefäßes (durch eine Stellschraube
und durch Drehen um die Q-Axe), bis die beiden Fadenkreuzbilder zusammenfallen. Darauf geschieht die Messung in der gewöhnlichen Weise,
indem man das Licht zunächst von links und dann von rechts her einfallen läßt usw.

Will man die Messung bloß einmal ausführen, so muß man bekanntlich genau die Stellung des Kreises Z ermitteln, in der die Normale der Fläche f mit der Fernrohraxe zusammenfällt. Da diese Stellung wegen der Kleinheit der hier in Betracht kommenden Flächen durch Autokollimation des Fernrohrs nicht bestimmt werden kann, so verfährt man in der Weise, daß man für die Axe  $(F^t)$  des durch Einsetzen des neuen Okulars veränderten Fernrohrs wie früher (III) die Stellungen  $F_r^t$  und  $F_s^t$  ein für alle Male aufsucht, und, falls sie von  $F_r$  und  $F_s$  abweichen, in der schematischen Zeichnung (Fig. 2) anmerkt. Hat man dann den Kreis Z nach der Justierung der Fläche f um genau 90° gedreht, so steht das Fernrohr in der  $F_s^t$ -Stellung genau senkrecht zu f.

Die unmittelbare Beleuchtung des Krystalles durch die ganze Flamme oder auch durch einen Spiegel ist für kleine Krystalle wenig zweckmäßig: es wird so viel unnötiges Licht in das Flüssigkeitsgefäß geschickt, das im besten Falle nur stören kann. Es empfiehlt sich vielmehr, durch eine Blende ein rundes Stück von etwa 10-15 mm Durchmesser aus der Beleuchtungsflamme herauszuschneiden und das durchgelassene Licht durch eine größere Linse - die von mir benutzte Linse hat einen Durchmesser von 80 mm und eine Hauptbrennweite von 90 mm - auf den Krystall zu werfen. Die Zentren der Blende und der Linse müssen in der Spiegelungsebene S liegen, und ihre Entfernungen vom Instrument sind so gewählt, daß an der Stelle des Krystalles ein etwa 5 mm großes Bildchen der Blende entsteht; man findet die richtige Stellung der Blende und der Linse in leicht ersichtlicher Weise mit Hilfe des Fernrohrs. Diese Stellung wird bei der Messung nicht verändert, da ja die Richtung des einfallenden Lichts durch Drehen des ganzen Apparats um die Vertikalaxe passend eingestellt werden kann. So erhält man eine zweckentsprechende, verhältnismäßig starke Beleuchtung, sodaß die Grenzen der Reslexionsgebiete selbst an sehr kleinen Krystallflächen deutlich und scharf hervortreten; das ist natürlich besonders dann der Fall, wenn man bei streifendem Einfall beobachtet, denn dann spielt die Stärke der Beleuchtung bekanntlich eine sehr wichtige Rolle. Die Beobachtung bei streifendem Lichteintritt ist übrigens bei sehr kleinen Krystallflächen - und um solche handelt es sich ja in den meisten Fällen - allein anwendbar, und für dieses Verfahren bieten die Flüssigkeitsreflektometer besondere Vorteile, da ja der Krystall ganz von einem Mittel umgeben ist, dessen Brechungsexponent verhältnismäßig wenig von den seinigen abweicht, und also der Einfluß seiner Randflächen viel weniger ins Gewicht fällt als bei den Kugelreflektometern.

Für die Temperaturmessung ist das in Fig. 6 (½ nat. Gr.) abgebildete kleine Thermometer sehr praktisch, da es sich mit Hilfe der Feder F an irgend einer Stelle der Gefäßwandung festklemmen läßt. Damit der vom Lichte durchstrahlte Flüssigkeitskegel keine besondere Erwärmung erfährt, ist es gut, einen Trog mit Alaunlösung in den Gang der Lichtstrahlen zu stellen; sonst können die erhaltenen Werte zu klein ausfallen. Überhaupt muß dafür gesorgt werden, daß in dem Flüssigkeitsgefäße überall eine gleichmäßige Temperatur vorhanden ist; ist das nicht der Fall, so können bei der Untersuchung sehr kleiner Krystallflächen schlängelnde Bewegungen der Grenzlinien auftreten.

#### 6. Zu Messungen des Winkels der optischen Axen.

Man dreht die Z-Axe in die  $Z_o$ - (oder  $Z_u$ -), und das Fernrohr in die  $F_l$ <sup>t</sup>-Stellung ( $F_l$ <sup>t</sup> $\|K_l$ ); darauf richtet man das Fernrohr so ein wie für die eben besprochenen totalreflektometrischen Messungen, bringt an die Stelle des Signalrohrs einen drehbaren Nikol, setzt vor die Kollimatorlinse noch die Vorsatzlinse, die den Fuess'schen Goniometern II gewöhnlich für konoskopische Untersuchungen beigegeben wird, und kreuzt die Nikols unter  $45^{\circ}$  gegen die Vertikale. Das Instrument ist so in einen Axenwinkelapparat verwandelt, der selbst dann, wenn die zu untersuchenden Plättchen klein sind, scharfe und lichtstarke Bilder gibt; nicht unwichtig ist auch, daß die beiden Vorsatzlinsen des Fernrohrs und des Kollimators je ungefähr 4 cm vom Krystall entfernt sind und so reichlich Raum für die Justierung des Krystalls bleibt, was bei gewissen Axenwinkelapparaten nicht der Fall ist.

Soll der Axenwinkel in einer Flüssigkeit gemessen werden, so setzt man auf die Platte Q den gebräuchlichen Trog mit planparallelen Glaswänden. Derselbe könnte hier größer als gewöhnlich sein: es würde dann mehr Raum für die Justierung und ein Thermometer bleiben. Der Krystall wird für diese Messungen in bekannter Weise auf ein Deckglasstreifchen geklebt, das man mit Wachs auf dem Tischchen befestigt.

#### 7. Zur Bestimmung der optischen Orientierung zweiaxiger Krystalle.

E. v. Fedorow hat in seinen grundlegenden Arbeiten über die Universalmethode ein Verfahren gegeben, das gestattet, auf elegante Weise die Richtung der optischen Elastizitätsaxen in Krystallschliffen zu ermitteln. Dieses Verfahren beruht aber auf der Bestimmung der Auslöschungsrichtungen, die bekanntlich, in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, nicht sehr genau ist, und die nach ihm erhaltenen Ergebnisse können also keinen Anspruch auf sehr große Genauigkeit machen. Durch dieses neue

454 F. Stöber.

Goniometer dagegen ist die Möglichkeit gegeben, die optische Orientierung eines Krystalls mit der Genauigkeit der Axenwinkelmessungen zu bestimmen.

Wir betrachten drei Fälle:

# a) Die optischen Axen treten in Luft auf einer natürlichen Krystallfläche f = (hkl) aus.

Man ermittelt zunächst nach einem der bekannten Verfahren — im allgemeinen mit Hilfe der Glaskugel 1) - annähernd die Ebene der scheinbaren optischen Axen (A1', A2'), befestigt den Krystall so auf dem Goniometer, daß die Z-Axe ungefähr auf dieser Ebene senkrecht steht, und richtet das Instrument, wie unter 6. angegeben, für Axenwinkelmessungen ein; die Z-Axe liegt also in  $Z_0$  (oder  $Z_u$ ) und die F-Axe in  $F_l^t$  (  $||K_l\rangle$ . Jetzt justiert man den Krystall mit Hilfe der Justierschrauben auf die Ebene der Axen  $A_1'$ ,  $A_2'$ , klemmt den inneren Konus des Kreises Z an den Teilkreiskonus fest, stellt nacheinander auf die Axen A1', A2' ein und liest die entsprechenden Winkel  $(\varphi_1', \varphi_2')$  am Kreise Z ab. Darauf richtet man Fernrohr und Kollimator wieder für goniometrische Messungen ein, dreht das Fernrohr in die F<sub>r</sub>-Stellung, bringt durch Drehen der Kreise V und Z die Fläche f sowie noch eine andere natürliche Krystallfläche f' (h', k', l') zum Einspiegeln, und notiert die betreffenden Winkel  $(\varphi, \varrho)$  bzw.  $(\varphi', \varrho')$ . Ist jetzt der bekannte  $\angle (180^{\circ} - \frac{1}{2}(F_r - K_l)) = \sigma$ , so sind die Axen  $A_1'$ ,  $A_2'$  und die Normalen der Flächen f, f' bzw. bestimmt durch die Koordinatenpaare:

$$(\varphi_1' - \sigma)$$
,  $\varrho_1' = Z_0$ ;  $(\varphi_2' - \sigma)$ ,  $\varrho_2' = Z_0$ ;  $\varphi$ ,  $\varrho$ ;  $\varphi'$ ,  $\varrho'$ .

Wir projizieren diese Richtungen stereographisch auf den Z-Kreis, der also seinen Pol im Zentrum Z hat (Fig. 7), ziehen die Großkreise  $A_1'$  f,  $A_2'$  f, sowie den Radius Z f, der den Äquator in F schneidet, und berechnen zunächst in dem Dreiecke  $A_1'$  f F den Winkel  $A_1'$  f und in dem Dreiecke  $A_2'$  f F den Winkel  $A_2'$  f sowie den Flächenwinkel f  $A_2'$  F. 'Ist nun  $\beta$  der mittlere Brechungsexponent des Krystalls für die benutzte Lichtart, und sind  $A_1$ ,  $A_2$  die wahren optischen Axen, so folgt:

$$\sin A_1 f = \frac{1}{\beta} \sin A_1' f; \sin A_2 f = \frac{1}{\beta} \cdot \sin A_2' f.$$

Wir finden so die Richtung der optischen Axen  $A_1$ ,  $A_2$ , ziehen den Großkreis  $A_1$   $A_2$ , berechnen in dem Dreiecke  $A_1'$   $A_2'$  f den Flächenwinkel  $A_1'$  f  $A_2'$  und endlich in dem Dreiecke  $A_1$   $A_2$  f den wahren Winkel der optischen Axen  $A_1$   $A_2$ . Damit ist dann auch die Lage der spitzen Mittellinie a (oder c), der stumpfen Mittellinie c (oder a) und der optischen Nor-

<sup>1)</sup> D. Z. 25, 353.

male b in bezug auf die Flächen f und f' gefunden, und da die Lage der letzteren zu den krystallographischen Axen bekannt ist, so kann man also die Winkel berechnen, die diese Axen mit den Elastizitätsaxen a, b, c bilden.

### b) Die optischen Axen treten auf einer künstlich angeschliffenen Fläche (k) aus.

Hier müssen die sphärischen Koordinaten der scheinbaren optischen Axen  $A_1'$   $A_2'$ , sowie der Flächennormalen von k und wenigstens zwei natürlichen, bekannten Flächen f', f'' gemessen werden; im übrigen tritt k an die Stelle von f in dem soeben besprochenen Falle.

# c) Die optischen Axen treten je auf einer natürlichen Fläche $(f_1, \text{ bzw. } f_2)$ aus.

Man bestimmt die Koordinaten für die scheinbaren Axen  $A_1'$ ,  $A_2'$  und die Normalen der Flächen  $f_1$ ,  $f_2$ , projiziert diese Richtungen (Fig. 8), zieht die Großkreise  $A_1'$   $f_1$ ,  $A_2'$   $f_2$ , die sich in S schneiden, zieht die Radien  $Zf_1$ ,  $Zf_2$ , die auf dem Äquator die Punkte  $F_1$ ,  $F_2$  bestimmen, und berechnet dann, in ähnlicher Weise wie unter a) durch Auflösung einiger sphärischen Dreiecke, den wahren Axenwinkel und die Richtung der Elastizitätsaxen a, b, c.

Treten die optischen Axen nicht in Luft aus, so stellt man auf die justierbare Platte Q den bekannten, mit einer passenden Flüssigkeit gefüllten Trog und verschiebt die Platte Q, bis der Krystall in die Flüssigkeit taucht; sind die optischen Axen bestimmt, so entfernt man den Trog, reinigt den Krystall von der anhängenden Flüssigkeitshaut durch Eintauchen in ein geeignetes Waschmittel (Alkohol, Schwefelkohlenstoff u. dgl.) und bestimmt dann die Koordinaten der Bezugsflächen. Die Rechnung bleibt dieselbe, nur hat man selbstverständlich in die bekannten unter al gegebenen Formeln anstatt  $^{1}/_{\beta}$ , den Koeffizienten  $n_{f}/_{\beta}$  zu setzen, wo  $n_{f}$  den Brechungsexponenten der benutzten Flüssigkeit bedeutet.

### 8. Zur Messung der Auslöschungsrichtungen 1).

Man setzt den Krystall so auf das Tischchen, daß die Kante, in bezug auf welche die Auslöschung gemessen werden soll (Bezugskante oder Bezugsrichtung), annähernd senkrecht zum Tischchen steht, und dreht letzteres auf dem Goniometer so, daß das zu untersuchende Flächenpaar (f, f') der Drehaxe einer der Justierbewegungen  $(J_1)$  ungefähr parallel geht. Darauf dreht man das Fernrohr und den Kollimator in  $F_r$ - bzw.  $K_{\Gamma}$ , und die Z-Axe in die  $Z_o$ - (oder  $Z_u$ -) Stellung, justiert die Zone der Bezugskante, klemmt den inneren Konus des Kreises Z fest, bringt eine der Flächen f, f'

<sup>4)</sup> D. Z. 29, 25.

456 F. Stöber.

durch Drehen von Z zur Einspiegelung, dreht Z um genau  $90^\circ$ , gibt dem Fernrohr und dem Kollimator die  $F_s$ - bez.  $K_s$ -Stellung, ersetzt das gewöhnliche Signal durch das Punktsignal, schiebt vor die Kollimatorlinse und das Fernrohrobjektiv je einen Nikol und kreuzt die Nikols so, daß ihre Hauptschnitte  $\parallel$  und  $\perp$  zur Z-Axe (Vertikalaxe) stehen. Jetzt wird durch Drehen des Kreises V auf die Auslöschung des Punktbildes eingestellt. Das so eingerichtete Instrument vereinigt verschiedene Vorzüge, die die Genauigkeit der Messung bedingen: die optische Axe des Fernrohrs steht  $\perp$  zu den Flächen f, f', und letztere sind parallel zu dem Kreise V; die Bezugskante ist parallel zur Z-Axe; die Umklappung zur Korrektion der Nikolstellung läßt sich ohne Fehler durch Drehung des Z-Kreises um  $180^\circ$  ausführen; die Nikols befinden sich in der für vollkommene Polarisation günstigsten Stellung, und endlich ist die Einstellung auf das Verschwinden des hellen Punktbildes auf dunklem Grunde verhältnismäßig sicher und genau.

Man kann sich auch den Umstand zu Nutze machen, daß die Auslöschung in Flüssigkeiten schärfer erfolgt als in Luft, und auf die Platte Q einen mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten Trog (Fig. 4) so aufstellen, daß seine planparallelen Glaswände dem Kreise V parallel sind. Da die eine Auslöschungsrichtung höchstens  $45^{\circ}$  mit der Z-Axe bildet, so wird sich in den meisten Fällen, wenn der Trog hoch genug ist, die nötige Drehung des V-Kreises ohne Schwierigkeit ausführen lassen.

#### 9. Zum Anschleifen gegebener Flächen.

Es kommt das von G. Wulff<sup>1</sup>) für die bekannten Theodolitgoniometer erdachte Verfahren zur Anwendung; dasselbe gestaltet sich aber hier sehr einfach und es ist auch keine besondere Hilfsvorrichtung erforderlich.

Der Krystall wird mit hartem Kanadabalsam auf dem in Fig. 9 abgebildeten Tischchen so befestigt, daß die anzuschleifende Fläche f ungefähr parallel zum Tischchen ist, und dann auf dem Goniometer so justiert, daß f genau die Polstellung einnimmt, wie das oben unter 2. angegeben ist; darauf dreht man die Z-Axe in die  $Z_r$ -Stellung, schiebt die Platte Q vor, bis sie annähernd durch das Zentrum des Instruments geht, justiert sie, bis ihr Reflex genau einspiegelt, dreht die Z-Axe ungefähr in die  $Z_0$ -Stellung, schraubt den Krystall zurück, erwärmt eine gut eben geschliffene, überall gleich dicke Metallplatte (P), bringt auf ihre Mitte einen Tropfen Kanadabalsam passender Härte (oder Siegellack), befestigt dieselbe mit 3 kleinen Klammern von Messingdraht auf der Platte Q, schraubt den Krystall wieder vor, bis er in den Kanadabalsam taucht, und kühlt dann die Platte P durch Anfeuchten mittels eines Pinsels rasch ab. Ist der Kanadabalsam hart geworden, so dreht man die Z-Axe ungefähr in die Horizontalstellung, er-

<sup>4)</sup> D. Z. 50, 44.

wärmt den Stiel des Tischchens durch eine kleine warzenförmige Gasflamm.

— als Brenner ist ein Lötrohr gut geeignet — bis der Kanadabalsam am Tischchen schmilzt, und schraubt dann das Tischchen zurück.

Jetzt ist der Krystall so auf der Platte P befestigt, daß die anzuschleifende Fläche f der Platte genau parallel ist, und es erübrigt nur noch, den Krystall so zu schleifen, daß die neue Fläche zu P parallel gerichtet ist. Das kann zwar, wie bekannt, bei einiger Übung aus freier Hand geschehen, aber es empfiehlt sich doch, der größeren Genauigkeit wegen, hierzu den in Fig. 10 abgebildeten Dreifuß D zu benutzen; man justiert die Füße desselben auf einer Spiegelplatte mit Hilfe des kleinen Fühlhebels H so, daß die untere Fläche der D-Platte genau parallel zu der Spiegelplatte ist, und nimmt als Trägerplatte für den Krystall den gleichmäßig dicken Deckel P (Fig. 10), der sich auf das untere Ende des vertikal verschiebbaren Rohres R aufschrauben läßt; beim Schleifen muß natürlich dafür gesorgt werden, daß die Füße des Dreifußes außerhalb des Schleifgebietes bleiben.

Kann man dem zur Befestigung des Krystalls auf der Platte P dienenden Kitt Zeit zum Hartwerden lassen, so läßt sich der Kanadabalsam durch Seccotine oder dgl. ersetzen, und der Krystall kann dann auch auf einem gewöhnlichen Tischchen mit Wachs befestigt werden, da ja die Platte P dann nicht mehr erwärmt zu werden braucht; ist der Kitt festgeworden, trennt man den Krystall vom Goniometer, indem man den Wachskegel mit einem erwärmten Messer durchschneidet. Zum Schleifen muß dann aber Öl verwandt werden.

Soll eine zweite Fläche angeschliffen werden, die der ersteren parallel ist, so verfährt man in genau derselben Weise wie vorhin, nur daß man dann die angeschliffene Fläche polar stellt.

Anmerkung. Man kann das Goniometer auch so einrichten, daß der Kreis V horizontal liegt und also die Spiegelungsebene vertikal steht; in diesem Falle würde es sich wohl empfehlen, das Fernrohr und den Kollimator festzulegen, und dem letzteren durch ein total reflektierendes Prisma das Licht von unten rechts (oder links) her zuzuführen. Ein solches Instrument würde sich zu goniometrischen Messungen voraussichtlich auch gut eignen, seine Verwendung zu den unter 3—9 besprochenen Untersuchungen würde aber große Schwierigkeiten machen.

Gent, Mineralogisches Laboratorium der Universität, den 8. Juni 1914.

# XXVI. Modell zur Erläuterung der Röntgenstrahleninterferenz.

Von

F. von Hauer in Freiburg (Schweiz).

(Mit 3 Textfiguren.)

Die Laue'sche Theorie der Röntgenstrahleninterferenzen gibt die beim Durchleuchten von Krystallen mit Röntgenstrahlen auftretenden Erscheinungen sehr gut wieder. Eine kürzlich erschienene zusammenfassende Arbeit des Herrn Laue') stellt die bisherigen Ergebnisse dieser Theorie übersichtlich dar. Bei dem großen Interesse, das diesen Erscheinungen von den verschiedensten Seiten entgegengebracht wird, ist es vielleicht nicht ganz unangebracht, eine möglichst anschauliche Erläuterung des Zustandekommens dieser Interferenzen mit Hilfe eines Modells zu geben.

Denken wir uns zu diesem Zwecke ein Bündel Röntgenstrahlen (ab, a'c, Fig. 1) auf eine Atomreihe (bc...) auffallen und von jedem Atom nach

Fig. 4.



be... Atomreihe.

ab einfallendes Bündel der

a'c Röntgenstrahlen.

bd... dessen Wellenfront.

cf... Richtung der abgebeugten Strahlen.

ce Wellenfront der abgebeugten Strahlen. allen Richtungen hin abgebeugte Strahlen. Die von den einzelnen Atomen kommenden Strahlen werden sich so wie in der Optik dann verstärken, wenn ihr Gangunterschied gegeneinander  $0, \lambda, 2\lambda, \ldots$  ist. Der Gangunterschied 0 wird offenbar dann zustande kommen, wenn be=cd, d. h.  $\triangle bcd\cong \triangle bce$  nach einer Drehung um 480 Grad aus der Zeichenebene heraus. Da ist also der Winkel, den der abgebeugte Strahl f mit der Atomreihe einschließt, gleich dem des einfallenden Strahles. Die Interferenz wird aber nicht nur in dieser Richtung zustande kommen, sondern in allen,

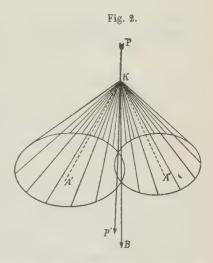
die mit be diesen Winkel einschließen, also längs eines Kegelmantels, der

<sup>1)</sup> Fortschritte d. Mineralogie, Kryst. u. Petrogr. 1914, 4, 43.

auch durch die Richtung des fortgesetzten primären Strahles geht. Ebensolche Kegel werden für die Gangunterschiede  $\lambda$ ,  $2\lambda$ , ... zustande kommen, nur ist zu bedenken, daß der »Null-Kegel« (wie Wulff ihn bezeichnet) viel intensiver sein wird, da hier alle Wellenlängen interferieren.

Betrachten wir nun das Modell Fig. 2; dabei stellen die beiden Geraden KA' und KA'' die Richtungen zweier Atomreihen einer krystallographischen

Ebene dar. Fallen auf diese Atomreihen nun parallele Röntgenstrahlen (PP'), so entsteht um jede in der angegebenen Weise ein Interferenzkegel, dessen Lage dadurch gegeben ist, daß die Atomreihe die Axe bilden muß und der Primärstrahl im Kegelmantel liegt. Diese beiden Kegelmäntel schneiden sich in zwei Richtungen. Dort werden die Interferenzmaxima besonders stark sein, die eine ist die Richtung des primären Strahles (PP'), die andere (KB) die Richtung des abgebeugten Strahles. Die Symmetrie der beiden Kegel, in bezug auf eine durch unsere beiden Atomreihen ge-



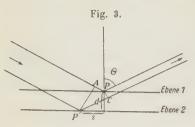
legte krystallographische Netzebene zeigt, daß der abgebeugte Strahl mit ihr den gleichen Winkel wie der Primärstrahl einschließen muß, mithin wie an dieser gespiegelt erscheint.

Denken wir uns nun eine photographische Platte etwa senkrecht zur Richtung des primären Strahles aufgestellt, so müssen wir je einen schwarzen Punkt erhalten, dort wo der Primärstrahl und dort wo der scheinbar gespiegelte Strahl die Platte treffen. Da der Punkt, der einer anderen Netzebene, die etwa durch KA' und eine dritte Atomreihe gelegt wird, wieder durch Schnitt des Kegels um KA' und eines dritten entsteht, müssen die Punkte auf der photographischen Platte längs den Schnitten solcher Kegel mit der photographischen Platte angeordnet sein, bzw. bei langer Expositionsdauer müssen diese Kegelschnitte selbst sichtbar werden.

Eine wichtige, besonders bei den Untersuchungen der Herren Bragg verwendete Beziehung liefert uns dann noch die Betrachtung des Einflusses der anderen parallelen Netzebenen; damit diese unser Maximum verstärken, muß der Gangunterschied der an verschiedenen parallelen Netzebenen abgebeugten Strahlen wieder gleich  $n\lambda$  sein, wo n eine ganze Zahl bedeutet. Eine einfache Rechnung gibt uns die Beziehung

460

wenn d den senkrechten Abstand zweier Netzebenen und  $\Theta$  den Einfallswinkel bedeutet. Dieser Gangunterschied ist nämlich, wenn s die Ent-



fernung des scheinbar spiegelnden Atoms der einen Ebene von der Normalen durch das entsprechende Atom der anderen Ebene bedeutet (siehe Fig. 3) ==

$$S = P'C - AP$$

$$= (d\cos\Theta + s\sin\Theta) - (s\sin\Theta + d\cos\Theta)$$

$$= 2d\cos\Theta$$
unabhängig von  $s^{1}$ ).

Freiburg, Schweiz.
Physikalisches Institut, Juni 1914.

<sup>1)</sup> Das Modell kann vom hiesigen Mechaniker A. Kowalski bezogen werden.

# XXVII. Apatit aus dem Magnesitbruch im Sunk (Steiermark).

Von

O. Großpietsch in Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

Im Sunk bei Trieben (Paltental, Steiermark) liegt jenes mächtige, derzeit durch die Veitscher Magnesitwerke-A. G. im Abbau stehende Magnesitvorkommen, das, durch seine Pinolite bekannt, in der Literatur mehrfach Erwähnung gefunden hat. Ich verweise hier nur auf die jüngst erschienene Arbeit K. A. Redlichs »Die Bildung des Magnesits und sein natürliches Vorkommen «1), in welcher die Typen der Magnesitlagerstätten zusammenfassend beschrieben sind.

Die Magnesitmasse stellt eine metamorphe Bildung nach Kalk dar, der, von sekundären Dolomitgängen durchsetzt, seinem geologischen Alter nach dem Karbon zuzurechnen ist, wie die zahlreichen Fossilfunde beweisen<sup>2</sup>). Uber die reiche Mineralführung solcher sekundärer Gänge in der ganz ähnlichen Veitscher Lagerstätte hat schon F. Cornu³) berichtet und auch die mitunter auftretenden prachtvollen, wasserklaren Dolomitkrystalle beschrieben, welche häufig die Gangspalten erfüllen. In solchen wurde auch der Apatit gefunden, der im folgenden vor allem seiner ungewöhnlichen Genesis wegen beschrieben wird.

Das Auftreten von Apatit in offensichtlich hydrothermalen Gangfüllungen ist zwar überraschend, findet jedoch eine Analogie in dem Vorkommen von Apatitnadeln im Talk der Magnesite des Eichbergs (Semmering)<sup>4</sup>); die gleiche

<sup>1)</sup> K. A. Redlich, Die Bildung des Magnesits und sein natürliches Vorkommen. Fortschr. d. Min., Kryst. u. Petr. 1914, 4, 9.

<sup>2)</sup> J. Rumpf, Crinoiden aus dem Sunkgraben (Tscherm. miner. Mitt. 4874).

<sup>3)</sup> F. Cornu, Die Minerale der Magnesitlagerstätte des Sattlerkogels (Veitsch). (Zeitschr. f. prakt. Geol. 4908). Ausz. d. Zeitschr. 49, 505.

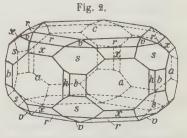
<sup>4)</sup> A. Himmelbauer, Mineralogische Notizen: Apatit im Talk von Eichberg am Semmering. (Tscherm. min. u. petr. Mitt. 1913, 32, 133.)

Mineralassoziation sehen wir auch im Serpentinmagnesit des Greiner 1). Obwohl für diese beiden Magnesittypen eine grundverschiedene Bildungsart angenommen wird, weil der eine immer an einen Kalk gebunden ist, dessen zugehöriges Eruptivgestein man nicht kennt, der andere dagegen ein Abspaltungsprodukt des Serpentins ist, spricht die gleichartige Mineralführung beider Typen doch für gewisse Parallelvorgänge, welche die Magnesitbildung verursacht oder mindestens begleitet haben.

Es bricht sich in der minerogenetischen Forschung immer mehr die Ansicht Bahn, daß magmatische, hydrothermale und pneumatolytische Prozesse nicht in allen Fällen scharf zu trennen sind. So ist man geneigt, die Apatitbildung auf Zinnsteingängen als ausgesprochen pneumatolytisch anzusehen, während der vorliegende Apatit höchstens hydrothermalen Ursprungs sein kann und wohl zu einer Zeit gebildet worden ist, als die Magnesitbildung schon abgeschlossen war. Ähnlich verhält es sich mit den Turmalinnadeln, die in den Quarzgängen des Magnesits vom Eichberg 1v.v.S.) und der Siderite des oberungarischen Erzgebirges 2) vorkommen. Beide sind als hydrothermale Bildungen anzusprechen.

Die bis daumennagelgroßen Krystalle des Apatits aus dem Sunk sind tafelförmig ausgebildet, vollkommen durchsichtig mit einem schwach bräunlichen Stich und waren mit einer oder mehreren Prismenflächen auf einer Dolomitdruse so aufgewachsen, daß immer beide Basisflächen ausgebildet sind. Dieser Dolomit zeigt das flache Rhomboëder {110} mit angedeuteten Prismenflächen, und es ist interessant, daß auch er geringe Mengen von Phosphorsäure enthält, wie an einer sorgfältig ausgesuchten Probe nachgewiesen werden konnte. Die Krystalle waren, als sie vom Bruche herunterkamen, leider schon abgebrochen; die mitunter sichtbaren Spaltrisse nach der Prismenfläche dürften durch die gewaltsame Lostrennung von der Unterlage entstanden sein. Man kann an dem vorliegenden Apatit deutlich zwei Typen unterscheiden: einen flacheren, flächenarmen mit nur holoëdrischen Flächen (Fig. 1) und einen dicktafeligen, flächenreicheren Typus mit ausgesprochener Hemiedrie (Fig. 2).

Fig. 4.



4) R. v. Zepharovich, Mineralogisches Lexikon für das Kaisertum Österreich.
2) J. Ahlburg, Über die Natur und das Alter der Erzlagerstätten des oberungarischen Erzgebirges. (Mitt. a. d. Jahrb. d. Kgl. ung. geol. Reichsanstalt 20, 4943.)

Die Analyse ergab folgendes:

MgO	Spur %
CaO	55,59 %
FeO	0,08 %
$CO_2$	nachweisbar
$P_2O_5$	41,95 %
F'	3,02 %
Glühverlust	0,23 %
Unlöslich	0,02 %
	100,89 %

Wir haben es also mit einem sehr reinen Fluorapatit zu tun.

Bekanntlich wird für diesen allgemein die Formel CaF.  $Ca_4(PO_4)_3$  angenommen. Auf Grund des fast immer vorhandenen Fluor-(Chlor-)defizits haben J. A. Voelcker<sup>1</sup>) und J. L. Hoskins-Abrahall<sup>2</sup>) etwas modifizierte Formeln angegeben, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Jüngst hat A. F. Rogers<sup>3</sup>) die Ansicht vertreten, daß der Apatit eine isomorphe Mischung mehrerer Mineralsubstanzen sei, von denen hier

Fluorapatit 
$$3 CaO(PO_4)_2 \cdot CaF_2$$
 und Voelckerit  $3 CaO(PO_4)_2 \cdot CaO$ 

in Betracht kämen.

Ich habe zu entscheiden versucht, welche Formel dem Apatit aus dem Sunk besser entspricht, und gebe in nachstehender Tabelle Kolonne I die theoretischen Werte der Formel  $CaF \cdot Ca_4(PO_4)_3$ , II die durch die Analyse gefundenen und III jene, die der isomorphen Mischung

$$4[3 CaO(PO_4)_2 \cdot CaF_2] + 3 CaO(PO_4)_2 \cdot CaO$$

entsprächen.

	I	II	III
Ca	39,71 %	39,73 %	39,89 %
P	18,46 %	18,33 %	18,54 %
F	3,77 %	3,02 %	3,03 %
0	38,06 %	38,92 %4)	38,54 %

Eine sichere Entscheidung ist schwer zu treffen, doch fällt sie eher zugunsten von Rogers' Mischungsformel aus, wofür besonders der hohe

<sup>4)</sup> J. A. Voelcker, Über die chemische Zusammensetzung des Apatits. (Ber. d. d. chem. Ges. 16, 4883.) Ref. d. Zeitschr. 11, 407.

<sup>2)</sup> J. L. Hoskins-Abrahall, Über die Zusammensetzung des Apatits. (Inaug.-Dissert. 1889.) Ref. d. Zeitschr. 21, 389.

<sup>3)</sup> A. F. Rogers, Dahllit (Podolit) von Tonopah, Nevada usw. Diese Zeitschr. 1913, 52, 209.

<sup>4)</sup> aus der Differenz.

Calciumgehalt und die Übereinstimmung der Prozentzahlen für Fluor sprechen.

Anderseits ist es auffällig, daß fast in allen Apatitanalysen die Prozentsumme die Zahl 100 bedeutend übersteigt; so gibt G. Ch. Hoffmann 1) für einen Apatit von Longborough 102,51 als Summe der Bestandteile an. Diese Erscheinung ist wohl nur durch einen zu hoch angenommenen Sauerstoffgehalt zu erklären.

Das spezifische Gewicht wurde mit dem Pyknometer bestimmt; es beträgt 3,2057.

Krystallographisch bietet der Apatit aus dem Sunk nichts Neues, da weder neue Flächen auftreten, noch sich die Ergebnisse von den Angaben anderer Autoren wesentlich unterscheiden. Zur goniometrischen Messung standen sechs Krystalle zur Verfügung, an denen die Winkel (001): (102), (102): (101) und (101): (100) elfmal, einige andere weniger oft und nicht so gut meßbar waren. Zur Berechnung wurde daher nur der ausgeglichene Wert für den Winkel (001): (101) = 40° 45′ 37″ verwendet. Die Flächen wurden mit denselben Buchstaben bezeichnet, die V. Goldschmidt in seinen Winkeltabellen angibt.

Es wurden beobachtet:

$$c = \{001\}^2$$
  $r = \{102\}$   
 $a = \{100\}$   $x = \{101\}$   
 $b = \{110\}$   $v = \{112\}$   
 $h = \{210\}^*$   $s = \{111\}$ 

Was die Ausbildung der Flächen und die Häufigkeit ihres Auftretens anbelangt, so herrschen überall c und a vor; r und x sind immer vorhanden, seltener sind b, v und s, während h sich nur an zwei Krystallen vorfand. An einem Krystall wurde eine sehr schmale Prismenfläche beobachtet, die bezüglich b fast symmetrisch zu h liegt. Sie dürfte jedoch kaum eine echte Fläche sein und war überdies so schlecht meßbar, daß ihr Symbol auch nicht annähernd angegeben werden kann.

Die folgende Tabelle enthält die Werte der gemessenen und berechneten Winkel.

<sup>4)</sup> G. Ch. Hoffmann, Analysen canadischer Apatite. Rep. geol. survey Canada 1879. Ref. d. Zeitschr. 4, 383.

<sup>2)</sup> Diese Symbole beziehen sich auf zwei Nebenaxen, deren positive Seiten 120° bilden, und die Hauptaxe, sie entsprechen also den Bravais'schen Symbolen mit Weglassung der dritten Nebenaxe.

#### Winkeltabelle.

Gemessen:	Berechnet:
c:h=(001):(210)=	90°
$: r = : (102) = 22^{\circ}54' \cdot 10'$	22 56′ 58′
$: v = : (112) = 36 \ 13 \ 43$	36 15 24
a:h=(100):(210)=	18 41 45
$: x = : (101) = 49 \ 43 \ 30$	49 44 23
: v = : (112) = -	59 49 40
: s = : (111) = 44 16	44 18 45
b: h = (110): (210) = 1119.	44 18 45
: r = : (102) = -	70 15 53
: x = : (101) = -	55 58 0
$: s = : (111) = 34 \ 13 \ 16$	34 47 03
h: r = (210): (102) = -	68 19 28
: x = : (101) = -	52 45 47
: v = : (112) = -	54 33 47
:s = :(111) = -	35 53 0
r: r' = (102): (012) = -	22 29 04
: x = : (101) = 17 19 43	47 48 39
$: v = \cdots : (112) = -$	49 33 57
: s = : (111) = -	36 40 45
x: v = (101): (112) = 18 50 27	18 51 10
: s = : (111) = 26 52 30	26 50 OF
$v: v' = (112): (2\overline{1}2) = -$	34 23 55
:s = : (111) = -	19 27 33
$s:s'=(111):(2\overline{1}1)=$	48 48 05

Aus dem Winkel c:x berechnet sich das Axenverhältnis

$$a:c=1:0,73341.$$

Die Brechungsquotienten wurden für Li-, Na- und Tl-Licht mit dem einkreisigen Goniometer nach der Prismenmethode bestimmt. Die klaren und fast farblosen Krystalle waren zu dieser Art von Messung umsomehr geeignet, als die natürlichen Prismenflächen verwendet werden konnten. — Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle enthalten, in welcher  $\alpha$  den brechenden Winkel des Prismas,  $\delta$  den Winkel der kleinsten Ablenkung bedeuten.

Krystall-		α	$\delta_e$							$\sigma_{o}$											
Nummer			Li			Na			Tl				Li			Na				Tl	
I. II.	60°	2'30" 3 30	49°			49°		10"			′ 45″ <b>10</b>		° 24			49°			50°		30" 0
				8											ω						
I. II.			1,6 1,6				633 632		1	,63 ,63			,63 ,63				635 635		1 '	638 638	
Mit	tel:		4,	1,6295 1,6328 1,6358				1	,69	19		4	,635	57	4,	638	3 4				

Es ist also  $\varepsilon - \omega$  für

$$Li = -0.0024$$
 $Na = -0.0029$ 
 $Tl = -0.0026$ 

Eine Abhängigkeit des optischen Verhaltens vom Fluorgehalt ist auch beim Vergleich dieser Resultate mit älteren Messungen nicht zu erkennen.

Zum Schlusse gestatte ich mir, Herrn Bergingenieur Grunert, Betriebsleiter des Magnesitwerkes in Trieben, aus dessen Besitz die Apatitkrystalle stammen, für die Überlassung des Materiales und Herrn Professor Dr. K. A. Redlich in Prag für die freundliche Mitteilung der geologischen Daten bestens zu danken.

Geologisches Institut der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

# XXVIII. Krystallographische Untersuchung einiger Nitroderivate des Benzols.

Von

#### H. Steinmetz in München.

(Mit 28 Textfiguren.)

Die im folgenden mitgeteilten Messungen hängen nur insoweit zusammen, als sie sich auf lauter die  $NO_2$ -Gruppe enthaltende Benzolderivate beziehen. Es handelt sich daher in dieser Arbeit nicht um eine planmäßige Untersuchung einer bestimmten Gruppe von Verbindungen, sondern um krystallographische Ergänzungen und Lückenausfüllungen, wie sie die Zusammenstellung P. v. Groth's im 4. Bande seiner chemischen Krystallographie ergeben hat. Aus diesem Grunde können auch aus dem Material der vorliegenden Arbeit keine allgemeineren Gesetzmäßigkeiten zwischen Zusammensetzung und Krystallform abgeleitet werden.

### 1. Nitro- und Nitrohalogenwasserstoffe.

m-Dinitrobenzol. Schmelzpunkt: 91°.

Rhombisch bipyramidal; a:b:c=0.9435:1:0.5434.

Diese Verbindung wurde schon von Bodewig<sup>1</sup>) und Barker<sup>2</sup>) gemessen.

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $l\{210\}$ ,  $\nu\{2.11.0\}$ ,  $k\{7.1.0\}$  (Bodewig),  $s\{102\}$ ,  $q\{011\}$ . Die Ausbildung der Krystalle aus verschiedenen Lösungsmitteln war folgende:

Aus Äther: Langprismatisch, a vorwiegend ausgebildet; m und n etwa im Gleichgewicht, b und l im Vergleich damit schmal und untergeordnet; Bodewig erhielt bei sehr langsamem Verdunsten Krystalle desselben Habitus,

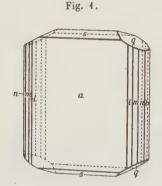
<sup>4)</sup> Pogg. Ann. d. Ph. u. Ch. 1876, 158, 241.

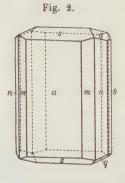
<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 1908, 44, 155.

doch beobachtete er gleichzeitig an allen Krystallen m, n, l, k aber mit unvollzähliger Flächenausbildung; am Ende s und q. (Fig. 4.)

Aus Aceton: Von den Krystallen aus Äther nur durch etwas schmälere Entwicklung von a unterschieden, das aber trotzdem noch alle Flächen der Zone [001] an Ausdehnung übertrifft.  $\nu$  wurde hier mit einer Fläche beobachtet.

Aus Chloroform: Derselbe langprismatische, nach a tafelige Habitus; manchmal Vorherrschen des Prismas l mit einzelnen breiten Flächen.





Aus Methylalkohol: Kürzer prismatisch, a vorherrschend, m und n etwa gleich stark entwickelt, k untergeordnet oft nur als Streifung auf m erscheinend, b gleichfalls schmal. Am Ende s mit gutspiegelnden Flächen.

Aus Äthylalkohol: Ähnlich wie aus Methylalkohol, m manchmal vorherrschend; an einem Teil der Krystalle auch q mit kleinen spiegelnden Flächen. (Fig. 2.)

	Berechnet:	Gefun	den:
		Steinmetz	Bodewig
m:a = (110):(100)		*43° 20′	43° 49'
n:a = (120):(100)	$=62^{\circ}$ 43'	62 02	62 04
l:a = (210):(100)	$= 25 \ 15$	25 05	25 15
k:a = (710):(100)	<b>7</b> 40	PRE-1-10	7 46
$\nu: a = (2.11.0): (100)$	) = 79 06	78 54	
r:a = (101):(100)	= 60 04	***************************************	<u> </u>
s:a = (102):(100)		*73 56	74 04
s: m = (102): (110)	= 78 23	78 29	
s:n = (102):(120)	= 82 33	<b>82</b> 30	
s:l = (102):(210)	= 75 30	-	bindi
q:b = (011):(010)	= 61 281	64 29	61 42
q: m = (011): (110)	$=70 52\frac{1}{3}$	70 46	74 05
q: n = (011): (120)	$= 65 \ 02\frac{1}{2}$	65 06	65 07
q:l = 011):(210)	$= 78 \ 17$	_	78 16
q:s = (011):(102)	$=32\ 29\frac{1}{2}$	32 27	32 12

Deutliche Spaltbarkeit nach a; die Krystalle sind sehr biegsam, zeigen aber keine Gleitflächen. Die Ebene der optischen Axen ist b {040}; normal zu a liegt die stumpfe Bisectrix; Doppelbr. negativ (B).

Spez. Gewicht: 1,570; Mol.-Gewicht = 168; Mol.-Vol. = 107,01.

 $\chi: \psi: \omega = 5,596:5,934:3,223.$ 

#### o-Chlornitrobenzol. Schmelzpunkt: 33°.

Monoklin prismatisch; a:b:c=1,3526:1:?;  $\beta=110^{\circ}30'$ .

Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, m {110}. Aus organischen Lösungsmitteln, Alkoholen, Äther, Aceton, Kohlenwasserstoffen, Estern, Chloroform, Nitrobenzol und verschiedenen Mischungen wurden immer nur dünne Nadeln und Prismen ohne Endflächen erhalten; b ist dabei meist etwas breiter als a ausgebildet. Nur einmal wurden aus einer Rückständelösung von nicht mehr festzustellender Zusammensetzung zufällig dickere Prismen mit c als Endfläche erhalten. Leider verdarb das Präparat durch unbeabsichtigtes Schmelzen (durch Sonnenwärme), bevor die optische Untersuchung vollendet war. Manchmal finden sich auch Zwillinge nach a.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m: m = (110): (1\overline{1}0)$	= -	*103° 26′
c:a=(001):(100)		*69 30
m:c = (110):(001)	= 77° 28′	77 35

Deutlich spaltbar nach a, etwas weniger nach b.

Auf {010} beträgt die Auslöschungsschiefe etwa 16°.

Auf Schliffen ungefähr senkrecht zur c-Axe sieht man im konvergenten Licht für Rot, Gelb und Grün Interferenzbilder der spitzen Bisectrix mit der Axenebene [ {010}, für Blau mit einer solchen parallel {010}.

Spez. Gewicht: 4,558; Mol.-Gewicht = 157,5; Mol.-Vol. = 101,1.

### o-Bromnitrobenzol. Schmelzpunkt: 41°.

Monoklin.

Die Krystalle sind noch schlechter ausgebildet als die der Chlorverbindung und zeigen nur manchmal kleine Prismen mit meßbaren Flächen, stets ohne ausgebildete Endflächen.

Die Substanz ist mit der Chlorverbindung isomorph, als Prismenwinkel wurde  $(110):(1\overline{10})=102\frac{1}{2}^{0}$  gemessen, das Prisma ist mit den beiden Pinakoïden  $\{100\}$  und  $\{010\}$  kombiniert.

Die Isomorphie mit der Chlorverbindung wurde durch die Art der Schmelzkurven schon von R. Kremann<sup>1</sup>) festgestellt.

<sup>4)</sup> Jahrb. d. K. K. Geol. Reichsanst. 1909, 58, 659.

o-Jodnitrobenzol. Schmelzpunkt: 52°, nicht sehr scharf.

Rhombisch: a:b:c=0,6148:1:?.

Aus allen Lösungsmitteln erhält man nur kleine, zusammengehäufte Nädelchen, an denen nur eine prismatische Zone entwickelt ist.

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ . Häufig ist b breiter als a ausgebildet.

 $m: m = (110): (1\overline{1}0) = *63^{\circ} 40'.$ 

Auf b ist im Mikroskop das Axenbild der stumpfen Bisectrix zu erkennen; Axenebene a {100}.

Deutlicher Dichroïsmus von schwachgelb zu kräftig schwefelgelb, entsprechend Schwingungen parallel und senkrecht zu den Prismenkanten.

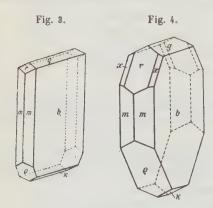
Aus Lösungen, die o-Cl- oder o-Br-Nitrobenzol mit der Jodverbindung gemischt enthalten, wurden nur mikroskopisch kleine Nädelchen erhalten, die teils parallele, teils schiefe Auslöschung zeigten. Nach qualitativ chemischen Proben dürfte aber eine beschränkte Mischbarkeit vorhanden sein, da in den unter dem Mikroskop ausgelesenen monoklinen bzw. rhombischen Prismen ein kleiner Jod- bzw. Chlor- und Bromgehalt nachgewiesen werden konnte.

#### m-Chlornitrobenzol. Schmelzpunkt: 44°.

Rhombisch pyramidal; a:b:c = 0.5604:1:0.5004.

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\zeta\{00\overline{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $z\{01\overline{1}\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\varrho\{10\overline{1}\}$ ,  $\sigma\{06\overline{1}\}$ ,  $z\{21\overline{2}\}$ .

Aus Äthylalkohol entstehen nebeneinander nach der c-Axe langprismatische und tafelige Krystalle mit vorherrschendem b (Fig. 3); a und c kommen



nur als sehr schmale Flächen selten vor,  $\xi$  wurde überhaupt nur einmal beobachtet. r und  $\varrho$  fehlen manchmal ganz, und sind zumal an den tafeligen Krystallen nur klein ausgebildet. Manche Krystalle zeigen deutlich hemimorphe Ausbildung; am einen Ende ist  $\{101\}$  klein, am anderen  $\{101\}$  groß, wodurch auch  $\{011\}$  geringer entwickelt erscheint als  $\{011\}$  (Fig. 4). Das durch  $\varrho$  spitziger ausgebildete Ende zeigt oft weniger gut entwickelte Flächen; so sind die Flächen von  $\xi$  unvoll-

kommener spiegelnd als die von x und oft nur durch Kantenrundung angedeutet;  $\{061\}$  wurde nur einmal mit einer Fläche beobachtet.

Krystallisationen aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton liefern im wesentlichen dieselbe Ausbildung. Solche aus Äthyl- und Isoamylacetat zeigen die hemimorphe Ausbildung besonders deutlich, da am einen Ende q, am anderen  $\varrho$  ganz überwiegend ausgebildet sind.

Beim Erwärmen lädt sich das breite Ende mit q positiv elektrisch.

m		$\boldsymbol{b}$	=	(4	10)	:	(01	0)	=				*	60°	44'	60°	43'
$\boldsymbol{q}$	8	b	=	(0	44)	: (	(04	0)	=					63	25	63	33
q		m	=	(0	11)	: (	(4.4	0)	=	770	21	2 3		77	21	_	-
r		a	=	(1	01)	: (	(4.0)	0)	=	48	14	1		48	16	48	34
r	:	m	=	(4	04)	: (	44	0)	=	54	29			54	48	54	46
r	0	q	=	(1	01)	:	(04	1)	==	48	09	1 2		48	14	-	-
σ		$\boldsymbol{b}$	==	(0	61)	:	(04	0)		18	25			49	26	-	-
$\boldsymbol{x}$	:	m	_	(2	12)	:	(44	0)	_	48	38			-	_		- '
$\boldsymbol{x}$		1.	=	(2	12	:	(4 (	11)	==	10	45			10	27		-
x		x	==	(2	12)	:	$\overline{2}$ 1	2)	=	81	44		etwa	81	30	_	_
$\boldsymbol{x}$		ξ	=	(2	12	:	(21	2)	=	94	18				_		_

Sehr vollkommen spaltbar nach b, unvollkommen nach a.

Ätzfiguren auf b zeigen nur Symmetrie nach  $\{100\}$ , nicht nach  $\{004\}$ . Die Ebene der optischen Axen ist  $\{100\}$ ; durch b ist das Interferenzbild der stumpfen Bisectrix zu beobachten. Nach Bodewig ist der scheinbare Winkel der optischen Axe in Luft:  $2E = 90^{\circ} 55 Li$ ,  $94^{\circ} 23' Na$ ,  $94^{\circ} 46' Tl$ .

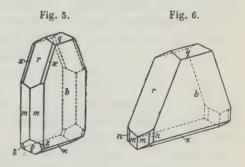
Spez. Gewicht: 1,582 (15°); Mol.-Gewicht = 157,5; Mol.-Vol. 99,56.  $\chi:\psi:\omega=3,968:7,084:3,543.$ 

#### m-Bromnitrobenzol. Schmelzpunkt: 54°.

Rhombisch pyramidal; a:b:c=0,5490:1:0,4928.

Beobachtete Formen:  $a\{400\}$ ,  $b\{004\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $m\{440\}$ ,  $n\{230\}$ ,  $r\{404\}$ ,  $\varrho\{40\overline{4}\}$ ,  $\varrho\{04\overline{4}\}$ ,  $\kappa\{04\overline{4}\}$ ,  $\kappa\{242\}$ ,  $\xi\{24\overline{2}\}$ .

Im wesentlichen zeigen die Krystalle dieselben Ausbildungsverhältnisse, doch ist der hemimorphe Charakter noch etwas stärker und häufiger ausgebildet. Wie die Beobachtung der Pyroëlektrizität ergibt, sind hier im



Gegensatz zur Cl-Verbindung  $\times \{011\}$  und  $r\{101\}$  die bevorzugt ausgebildeten Formen. Außerdem tritt hier das an der Cl-Verbindung nicht beobachtete Prisma n häufig auf (Fig. 5 und 6).

Berechnet:	Beobachtet:
m:b = (110):(010) = -	*61° 14'
$n:b = (230):(010) = 50^{\circ}32^{\circ}$	50 53
q:b = (011):(010) = -	*63 46
q: m = (011): (110) = 77 43	77 39
r: a = (101): (100) = 48 05	48 061
$r: m = (101): (110) = 54, 9\frac{1}{2}$	54 111
$r:q = (101):(011) = 48  7\frac{1}{2}$	48 6
x: m = (212): (110) = 48 29	
$x:r = (212):(101) = 10 23\frac{1}{2}$	10 16
$x: x = (212): (\overline{2}12) = 82 \cdot 10$	84 49
$x:\xi = (212):(21\overline{2}) = 94 06$	

Vollkommen spaltbar nach b, weniger nach a.

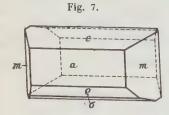
Ätzfiguren auf b nur nach  $\{100\}$ , nicht aber nach  $\{004\}$  symmetrisch. Die Ebene der optischen Axen ist  $\{100\}$ ; auf b ist das Interferenzbild der stumpfen Bisectrix sichtbar.

Spez. Gewicht: 1,969; Mol.-Gewicht = 202; Mol.-Vol. = 102,59.

$$\chi: \psi: \omega = 3,974:7,238:3,567.$$

#### m-Jodnitrobenzol. Schmelzpunkt: 35°.

Monoklin prismatisch. a:b:c=2,2920:1:2,2581;  $\beta=104^{\circ}14'$ . Beobachtete Formen:  $a\{100\}, c\{001\}, \rho\{10\overline{1}\}, \sigma\{10\overline{2}\}, m\{110\}$ .



Die Krystalle sind kurzprismatisch nach [010] oder tafelig nach a, seltener c. Die Substanz neigt sehr zur Bildung übersättigter Lösungen, zumal in Äthylacetat und Aceton, krystallisiert aber auch aus solchen Lösungen nach dem Impfen innerhalb einiger Minuten in gut meßbaren Individuen (Fig. 7).

Berechnet:	Beobachtet:
a:c = (100):(001) = -	*75° 46'
$a: \varrho = (100): (101) = -$	*52 40
$a: \sigma = (700): (702) = 75^{\circ} 43$	75 30
a: m = (100): (110) = -	*65 46
$m: c = (110): (001) = 84 \ 12\frac{1}{2}$	84 02
$m: \varrho = (710): (701) = 75 35$	75 40
$m: \sigma = (\overline{1}10): (\overline{1}02) = 84 \ 11\frac{1}{2}$	84 7

Da die Winkel (001): (100) und (102): (100) praktisch gleich sind, so wäre die Annahme rhombischer Symmetrie mit einer Kombination zweier Domenflächen derselben Form statt (001) und (102) das nächstliegende.

Dem widerspricht aber die konstante Ausbildung der Zone [010] als einer Zone mit einer zweizähligen Symmetrieaxe und die Spaltbarkeit; diese ist parallel a ziemlich vollkommen und liefert gelegentlich recht gute Reflexbilder, während eine zweite Spaltbarkeit nach c unvollkommen ist, und nur sehr unvollkommene Reflexe ergibt. So kann also die Substanz nur als pseudorhombisch aufgefaßt werden.

Die Ebene der optischen Axen ist  $\{040\}$ , auf a ist das Interferenzbild der einen Axe, etwa  $42^{\circ}$  gegen die Normale von a gegen die c-Axe hin geneigt, sichtbar. Das Interferenzbild der anderen Axe ist auf Spaltungsplättchen von c zu beobachten, aber wegen der Unvollkommenheit der Flächen nicht näher zu fixieren.

Spez. Gewicht: 2,227; Mol.-Gewicht = 249; Mol.-Vol. = 111,81.  $\chi: \psi: \omega = 6,450: 2,814: 6,355.$ 

Man kann diesen Krystallen eine pseudorhombische — natürlich an sich falsche — Aufstellung geben, die aber eine bemerkenswerte Winkelähnlichkeit mit der m-Chlor- und m-Bromverbindung zeigt: nimmt man  $\{100\}_J$  als  $\{010\}_{Br}$ ,  $\{110\}_J$  als  $\{011\}_{Br}$ ,  $\{001\}_J$  als  $\{210\}_{Br}$ ,  $\{101\}_J$  als  $\{2\overline{3}0\}_{Br}$  und  $\{40\overline{2}\}_J$  als  $\{2\overline{1}0\}_{Br}$ , so wird das Axenverhältnis a:b:c=0,5073:4:0,4504;  $\beta=90^\circ$ ;  $\chi:\psi:\omega=3,999:7,882:3,548$ , also den analogen Werten der beiden anderen m-Verbindungen sehr ähnlich. Die optischen Axen liegen dann aber unsymmetrisch zu  $\{010\}$ , und  $\{230\}$  wäre stets nur mit  $(2\overline{3}0)$  und  $(\overline{2}30)$  ausgebildet.

Bringt man in die Schmelze oder übersättigte Lösung der rhombischen Bromverbindung einen monoklinen Krystall der Jodverbindung, so wird die Unterkaltung ausgelöst und es schießen rhombische Krystalle an; umgekehrt liefert die Schmelze der Jodverbindung mit einem Krystall der Bromverbindung geimpft, monokline Krystalle. Die Impfkrystalle wirken hier also nicht anders als die Nadelspitze, durch welche die Unterkaltung aufgehoben wird. Der Nachweis ist in beiden Fällen leicht zu führen durch die optische Verschiedenheit; beide Substanzen erstarren in Tafeln, die parallel der Glasfläche mit ihren Spaltebenen liegen; normal dazu liegt bei den rhombischen Krystallen die stumpfe Bisectrix, während die monoklinen ein Interferenzbild der einen optischen Axe zeigen.

Läßt man Gemische der beiden Verbindungen erstarren, so bilden sich bei einem Mischungsverhältnis von 4 Mol. Br- und 2 Mol. Jodverbindung restlos rhombische Krystalle, und nur bei sehr kleinen Anteilen von der Bromverbindung in dem Gemisch, d. h. bei weniger als 0,2 Mol. Br- und 4 Mol. J-Verbindung, krystallisieren monokline Krystalle aus. Durch einen verhältnismäßig kleinen Zusatz der Bromverbindung wird also der Jodverbindung die Krystallform der ersteren aufgedrängt. Dagegen gelang es auch bei noch so raschem Unterkalten nicht, eine der reinen Substanzen in der Form der anderen zu erhalten.

p-Chlornitrobenzol. Schmelzpunkt: 83,5°.

Monoklin prismatisch; a:b:c=1,9661:1:1,1265;  $\beta=97^{\circ}21'$ .

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{\overline{1}01\}$ .

In Übereinstimmung mit Fels¹) wurden aus verschiedenartigen organischen Lösungsmitteln stets langprismatische Krystalle mit der pseudohexagonalen Zone von  $a\{400\}$  und  $m\{410\}$  erhalten. Von den Endflächen erscheint an Krystallen aus Methyl- und Äthylalkohol meist nur  $\varrho$ , aus Gemischen mit Amylalkohol und aus diesem allein selten c, häufiger  $\varrho$  und c zusammen. Krystalle aus Äther, Aceton und Benzol zeigen häufiger c als  $\varrho$ . Da Fels als Fundamentalwert auch einen Verbindungswinkel zwischen zwei Hauptzonen verwendet hat, wurde das Axenverhältnis neu berechnet.

		Fels beobachtet:
a:c = (100):(001) = -	*82° 39′	83° 08′
m:a = (110):(100) = -	*62 51	62 451
$m: c = (110): (001) = 86^{\circ}39'$	86 34	86 43
$\varrho: c = (\overline{1}01): (001) = -$	*84 34	34 09
$\varrho: m = (701): (710) = 79 $ 14	78 57	79 41 1/2

Sehr unvollkommen nach c und m spaltbar (F.).

Die Ebene der optischen Axen ist  $\{040\}$ ; die stumpfe Bisectrix liegt im stumpfen Winkel  $\beta$ , in einem Winkel von c 56° gegen die c-Axe geneigt (scheinbar in Luft). Auf  $\{140\}$  beträgt die Auslöschungsschiefe mit der vorderen Prismenkante  $16.5^{\circ}$ , nach oben konvergierend.

Spez. Gewicht: 4,520 (F. u. St.); Mol.-Gewicht = 157,5; Mol.-Vol. = 103,62.

$$\chi: \psi: \omega = 7,104:3,613:4,070.$$

Nachdem eine ausgesprochene Bevorzugung der einen der beiden Endflächen nicht festzustellen ist, kann die Aufstellung auch um  $180^{\circ}$  gedreht werden; dann ist  $\{001\} = \{\overline{1}01\}$  neu,  $\{\overline{1}01\} = \{001\}$  neu und

$$a:b:c=2,1373:1:1,1265; \beta=114^{\circ}10'.$$
  
 $\chi:\psi:\omega=7,722:3,613:4,070.$ 

#### p-Brom- und p-Jodnitrobenzol.

Da die Krystalle der beiden Substanzen miteinander isomorph sind, aber nur die Jodverbindung in gut ausgebildeten Individuen auftritt, so sei-diese hier zuerst dargestellt.

## p-Jodnitrobenzol. Schmelzpunkt: 172°.

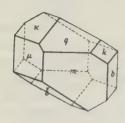
Triklin pinakoïdal. a:b:c=1,0399:1:0,3922.  $\alpha=91°06';$   $\beta=107°36';$   $\gamma=92°415'.$ 

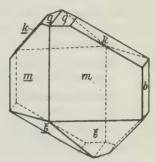
<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1900, 82, 375.

Beobachtete Formen:  $b \{010\}$ ,  $m \{110\}$ ,  $\mu \{1\overline{1}0\}$ ,  $q \{011\}$ ,  $\kappa \{0\overline{1}1\}$ ,  $b \{031\}$ ,  $b \{\overline{2}11\}$ .

Einfache, d. h. nicht verzwillingte Krystalle vom Typus der Fig. 8 nit allen angeführten Flächen erhält man in geringer Menge nur bei sehr angsamer Krystallisation aus Aceton oder Essigestern im Temperaturntervall  $15^{\circ}-5^{\circ}$ . Sie sind meistens kurzprismatisch, k fehlt oft ganz oder ist nur als schmale Kantenabstufung zwischen b und q vorhanden.

Fig. 8. Fig. 9.





Die Mehrzahl der Krystalle sind aber Zwillinge nach zwei Gesetzen: 4. Zwillingsebene  $\{040\}$  (Fig. 9). An diesen Krystallen ist häufig die Zone  $\{004\}$  lang ausgebildet (noch vorwiegender als in der Figur), b verhältnismäßig schmal oder fehlend. An den Enden erscheint hauptsächlich  $\{\overline{2}44\}$  und  $\{\overline{2}44\}$ ; k bzw. k tritt als lange, aber schmale Kantenabstumpfung zwischen  $\xi$  und m auf, q und q nur als untergeordnete Flächen. Die Verwachsungsebene geht in der Regel durch die vordere und hintere Prismenkante, sodaß kein einspringender Winkel erscheint; Fig. 9.

2. Zwillingsaxe [100]. Bei diesem Gesetz erleidet die Zone [100] in beiden Zwillingsindividuen keine Lageveränderung, die b-Flächen sind für beide in einer Ebene, die c-Flächen (nicht ausgebildet) liegen in parallelen Ebenen. Als »normale« Verwachsungsebene kann die irrationale Ebene der Zone [100] bezeichnet werden, in welcher die Spuren von (100) und (010) senkrecht stehen. Diese Zwillinge zeigen den gleichen Habitus wie die einfachen Krystalle. Künstlich können die Zwillinge sehr leicht durch Gleitung hervorgerufen werden, indem man vorsichtig auf die Krystallenden drückt. Diese Gleitung ist durchaus analog der von Mügge¹) am Baryum-Cadmiumchlorid-Tetrahydrat beobachteten.

Bei Temperaturen über  $12^{\circ}$  erhält man aus den meisten organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger langprismatische Zwillinge nach  $\{010\}$ , an denen aber nur die Endflächen, meist q oder  $\xi$ , meßbar ausgebildet

<sup>1)</sup> N. Jahrb. 1889 Beil., 6, 274. Ausz. d. Zeitschr. 19, 501.

sind, während die Prismen durch zahlreiche Vicinalflächen ersetzt sind und daher keine einheitlichen Reflexe geben. An vielen Krystallen finden sich die beiden Zwillingsgesetze gleichzeitig.

E	Berechnet: Beol	bachtet:
a:b = (100):(010) =	86°50½′ -	_
b:c=(010):(001)=	88 4 -	
a:c = (100):(001) =	72 194	_
$m: \mu = (110): (1\overline{1}0) =$	$89 \ 31\frac{1}{2}$ 89	° 30′
m:b=(110):(010)=	43 39 43	50
$\mu:b=(170):(070)=$	46 49 1 46	53
m:c=(110):(001)=	76 28 -	
$\mu: c = (170): (001) =$	78 40 -	n-domes
$q: \varkappa = (011): (011) =$	*41	04
q: a = (011): (100) =	<b>72</b> 30½ -	_
q:b=(011):(010)=	67 45 67	46
q:c=(011):(001)=		_
q: m = (011): (110) =	62 9 62	15
x:a = (011):(100) =	74 261 -	
$x:b = (0 \overline{1} 1):(0 \overline{1} 0) =$	+71	14
$\varkappa: c = (0\overline{1}1): (001) =$	20 45 -	
$ \alpha : \mu = (0\overline{1}1) : (1\overline{1}0) = $	*64	36
k: a = (031): (100) =	76 41 -	no-who
k:b = (031):(010) =	41 161 41	10
k: m = (031): (110) =	47 2 46	55
$\xi: a = (\overline{2}11): (\overline{1}00) =$	67 19\frac{1}{2}	
$b = (\overline{2}11) : (010) =$	70 44 70	49
$: c = (\overline{2}11) : (001) =$	45 261/2 -	
$: \mu = (\overline{2}11) : (\overline{1}10) =$	58 39 58	30
$: q = (\overline{2}11) : (011) =$	*40	10
$: x = (\overline{2}11) : (0\overline{1}1) =$	*56	45
$: k = (\bar{2}11) : (031) =$	45 47 45	30
(021):(010) =		promotile.

## Zwillinge nach {040}:

Berec	hnet: Geme	essen:
$(011):(0\overline{1}\overline{1})=44^{\circ}$	30' <b>44</b> °	39'
$(031):(0\overline{31})=97$	27 97	45
$(01\overline{4}):(\underline{0\overline{4}4})=37$	32 37	44
$(\overline{2}11):(\underline{2}\overline{1}\overline{1})=38$	32 38	34
$(110): (\underline{\overline{110}}) = 92$	42 92	45
$(\bar{1}10):(\underline{1}\bar{1}0)=86$	24 86	26

Zwillinge nach [400]:

Ber	echnet:	Gem	essen
$(100): (\overline{110}) = 2$	4°02′	24	16'
$(1\overline{1}0): (\overline{1}10) = 25$	5 29	25	37
$(\bar{2}11):(\bar{2}11)=80$	0 06	80	2!

Diese letzteren Zwillinge nach [100] können leicht künstlich aus einfachen Krystallen durch Gleitung hervorgebracht werden.

Nach der Ableitung und Nomenklatur von A. Johnsen 1) lassen sich folgende Schiebungskonstanten angeben:  $\eta_1$  (oder  $k_1$ ) = [100],  $\eta_2$  (oder  $k_2$ ) = (100);  $\varphi = 72^{\circ}08'$ , = spitzer Winkel der beiden Kreisschnittebenen; s, die Größe der Schiebung, d. h. der Verschiebungsbetrag im Abstand 1 von der Gleitsläche = 0,6447

Hauptaxen der Schiebung: a = 1,3730; c = 0,7283. Haupt-Elongation = 0,3730; Haupt-Kontraktion = 0,7283.

Winkel, den die Normale der Gleitsläche bei einer Schiebung beschreibt  $\vartheta = 32^{\circ}$  48 $\frac{1}{3}$ .

Die Krystalle zeigen eine vollkommene Spaltbarkeit nach b (010), und brechen leicht an der Gleitebene nach der Gleitung des einen Krystallteiles in einer wenig ebenen Fläche auseinander.

Auf der Fläche (011) ist eine Auslöschungsrichtung 6° gegen die Kante (011): (011) geneigt und liegt im stumpfen Winkel  $\gamma$ .

Spez. Gewicht = 2,273. Mol.-Gewicht = 249; Mol.-Vol. = 409,54.

$$\chi: \psi: \omega = 6,819:6,512:2,513.$$

### p-Bromnitrobenzol. Schmelzpunkt: 126°.

Die Substanz ist mit der Jodverbindung unzweifelhaft isomorph, also triklin.

Man erhält aus allen Lösungsmitteln niemals einfache, wohlausgebildete Krystalle, sondern stets Zwillinge nach {010}, überdies nur mit wenigen meßbaren Endflächen.

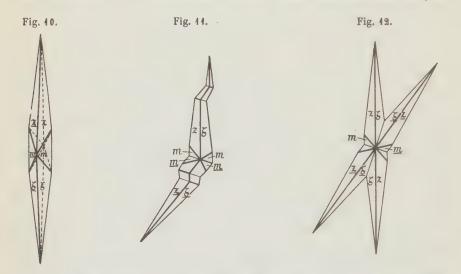
Aus Methyl-, Äthyl- und Amylalkohoi, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroïn, Benzol, Toluol, Nitrobenzol entstehen meist hohle prismatische Krystalle ohne Endflächen. Aus Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff mit Chloroform oder Amylacetat bilden sich vereinzelt Krystalle mit  $k\{034\}$  oder  $q\{014\}$  als Endflächen. Trotz vorwiegend prismatischer Ausbildung finden sich nur ausnahmsweise glatte Flächen, meist sind sie durch Vicinalflächen stark gestört.

Aus reinem Aceton, Mischungen davon mit Äthyl- und Isoamylacetat, Chloroform, Ligroin, Toluol entstehen zweiendig ausgebildete, sehr spitze Bipyramiden vom Typus der Figur 10.

<sup>4)</sup> Fortschr. der Min. usw. 1913, 3, 93.

Häufig sind diese Bipyramiden in der Mitte mit einem Prisma mit rundlichen Flächen kombiniert. Auch diese Bipyramiden stellen einen Komplex mehrerer sehr ähnlicher Formen dar, da man niemals konstante Winkel beobachtet und auch am einzelnen Krystall stets ganze Serien von Reflexen findet. Doch haben alle diese Krystalle pseudomonoklinen Charakter, sodaß man sie aus der Analogie mit der Jodverbindung als Zwillinge nach {040} auffassen muß. Siehe auch die folgende Messung.

Fast noch deutlicher als an der Jodverbindung ist hier die Erscheinung der Gleitung ausgebildet. Eine direkte Bestimmung der Gleitebene ist bei dem unvollkommenen Ausbildungszustande dieser Krystalle ausgeschlossen; es darf aber nach der sonstigen Analogie hier dasselbe Zwillingsgesetz mit der Zwillingsaxe [400] angenommen werden. Beim kleinsten Druck auf die



Spitzen dieser spitz-pyramiden Krystalle lagert sich ein Teil in die Zwillingsstellung um, oft in mehrfacher Wiederholung (Fig. 11). Als Normalverwachsungsebene müßte auch hier wieder jene Fläche aus [100] angenommen werden, deren Schnittlinien mit (010) und (100) aufeinander senkrecht stehen. Äußerlich hat man infolge der Ausbildung als pseudomonokliner Krystalle den Eindruck, als finde die Gleitung in der (monoklinen) Basis statt, während sie in Wirklichkeit in jedem Zwillingsanteil in anderer, wenn auch nur wenig verschiedener Richtung verläuft. Damit scheint sich auch zu erklären, daß nach öfters wiederholter Gleitung in den Krystallen ein gewisser Spannungszustand herrscht, der sie dann oft bei leichter Berührung in kleine Stücke zerspringen läßt. Häufig finden sich auch \*natürliche\* Zwillinge, im Gegensatz zu den mechanisch hervorgerufenen, nach demselben Gesetz, nicht selten darunter vollständige Durchkreuzungen (Fig. 12).

Da aus den unvollkommenen Messungen ein Axenverhältnis zu berechnen nicht möglich ist, so sind die gemessenen Winkel neben die analogen der Jodverbindung gestellt. (Für einigermaßen brauchbare Messungen nach dem Gesetz [400] war das Material zu schlecht.)

 $\begin{array}{lll} p \text{-Bromnitrobenzol:} & p \text{-Jodnitrobenzol:} \\ (110): (\overline{110}) = 91^{\circ}38' & 92^{\circ}42' \text{ Berechnet} \\ (\overline{1}10): (\underline{1}\overline{10}) = 85 \ 87 & 86 \ 24 \\ (\underline{011}): (\overline{011}) = 36 \ 48 & 37 \ 34 \end{array}$ 

»Bipyramiden« in monokliner Stellung:

 $(hkl): (h\bar{k}l) = 82^{\circ}32' - 86^{\circ}08'$  $(\bar{h}kl): (\bar{h}\bar{k}l) = 88$  44 - 93 08  $(hkl): (\bar{h}kl) = 94$  46 - 94 30

Weniger vollkommen spaltbar nach b als die Jodverbindung.

Spez.-Gewicht: 4,948; Mol.-Gewicht = 202; Mol.-Volumen = 103,65. Infolge der stets gestörten Ausbildung der Prismenflächen und der Zwillingsbildung nach {010} ist die Auslöschungsschiefe der Prismen nicht genau zu bestimmen, weicht aber nicht viel von paralleler Auslöschung ab.

Diese Beobachtungen stimmen nicht mit denen von Fels¹) überein. Er beobachtete nur die einfache Kombination eines Prismas, das er wegen der vermuteten Isomorphie mit der Chlorverbindung als {210} auffaßte, und der Basis. Seine Messungen ergaben: (210): (210) = 87°31,5′; (210): (001) = 84°16′.

An einem noch vorhandenen Präparate von Fels führte ich einige Messungen aus; es waren meist schlecht ausgebildete prismatische Krystalle, zum Teil mit ebensolchen spitzen Bipyramiden, wie oben beschrieben. Ferner zeigten sie auch dieselben Gleiterscheinungen. Die Messungen an einigen der bestausgebildeten Krystalle ergab für die beiden Prismenkanten 94½ und 87°, ein Beweis, daß es sich hiebei wieder um Zwillinge nach {040} handelt. Fels bezeichnet die Basis als Fläche unvollkommener Spaltbarkeit; wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine Scheinsläche, die als Abbruchssläche an der Grenze der Gleitzwillinge entsteht, und die natürlich ungefähr der monoklinen Basis entspricht. Es sollte aber dann die Messung einen Winkel von ungefähr 77½° ergeben, während Fels 84°46′ findet.

Demnach kann auch die Frage der Isomorphie zwischen p-Chlor- und p-Bromnitrobenzol nicht so einfach liegen, wie Fels annimmt. Beide Verbindungen haben verschiedene Symmetrie, und scheinen bei dem gänzlichen Fehlen von Gleiterscheinungen am p-Chlorkörper und bei verschiedener Spaltbarkeit durchaus unähnliche Strukturen zu besitzen.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 4900, 82, 375.

Leider ergaben auch Krystallisationen aus gemischten Lösungen der beiden Verbindungen keinen sicheren Aufschluß über etwaige Isomorphie. Aus Lösungen mit großem Überschuß der einen Komponente entstanden Krystalle von der Form des vorherrschenden Bestandteils; qualitativ ließ sich allerdings in so gewonnenem Chlornitrobenzol eine Spur Brom, und umgekehrt etwas Chlor nachweisen. Die mittleren Mischungen zeichneten sich auch bei allen möglichen Zusätzen und aus künstlichen »Schmieren« krystallisiert durch einen ganz besonderen Mangel an Krystallisationsvermögen aus, und bildeten nur dendritisch verwachsene, mikroskopisch kleine Prismen und waren überdies nicht einheitlich.

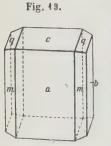
Bringt man in eine gesättigte alkoholische Lösung der Chlorverbindung einen Krystall des Bromkörpers, so setzen sich beim Verdunsten der Lösung an den Enden des eingelegten Krystalls Prismen der Chlorverbindung so an, daß die c-Axen beider Substanzen parallel stehen; ebenso ordnen sich auch seitlich anwachsende Krystallnädelchen an; bei Zwillingen des Bromkörpers wird die Erscheinung durch die Durchkreuzung der zwei Systeme angewachsener Nadeln besonders deutlich. Beim analogen Versuch wachsen an den Enden eines Chlor-Krystalls parallel gestellte Prismen der Bromverbindung an; an den Seiten des eingelegten Prismas schießen aber Nadeln ohne besondere Orientierung an. Ein eigentliches Fortwachsen in allen Richtungen mit paralleler Umhüllung des Kernkrystalls findet aber in keinem Fall statt.

Demnach ist es also wahrscheinlich, daß zwischen p-Chlor- und p-Bromnitrobenzol eine Isodimorphie vorliegt, wobei aber das Mischungsbereich durch eine sehr große Lücke unterbrochen ist.

Beim Schmelzen und Wiedererstarren einzelner Krystalle unter dem Mikroskop ist irgendwelche Umwandlungserscheinung nicht zu beobachten.

1-Nitro-3,5-dichlorbenzol. Schmelzpunkt: 65,4°. Präp. Körner.

Monoklin prismatisch; a:b:c=0.6017:1:0.2847;  $\beta=121^{\circ}20'$ .



Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ . Aus verschiedenartigen organischen Lösungsmitteln krystallisiert diese Verbindung übereinstimmend in langen, stets sehr dünnen Leisten mit vorherrschendem a, untergeordnet b und m, am Ende mit c oder überhaupt keiner deutlichen Begrenzung. Aus Methyl- und Äthylalkohol entstehen kürzer prismatische Krystalle, an denen a etwa nur doppelt so breit ist wie b, auch m ziemlich gut entwickelt ist. Alle Krystalle sind in der

Prismenzone stark längsgestreift. Selten finden sich an den aus Alkohol

gezogenen Krystallen die wenig vollkommen ausgebildeten Flächen von q, oft nur mit einer Fläche. Fig. 13.

Berechnet:	Beob. Steinmetz:	Jaeger <sup>1</sup> ), unvollständige Messung:
a:c = (100):(001) = -	*58° 40′	58° 43′
$m: m = (110): (1\overline{1}0) = -$	*54 24	53 50
$m:c = (110):(001) = 62^{\circ}27'$	62 40	62 25
q:c = (011):(001) = -	*13 40	
$q: a = (014): (100) = 59 \ 38\frac{1}{2}$	59 38	-
q: m = (011): (110) = 56 07	56 18	

Sehr vollkommen spaltbar nach b (Perlmutterglanz), vollkommen nach a, unvollkommen nach c.

Die Ebene der optischen Axen ist  $\underline{\ }$  b; auf Spaltblättchen von b ist das Interferenzbild der stumpfen Bisectrix zu beobachten; die Axenebene ist etwa  $26-27^{\circ}$  nach vorne gegen die c-Axe geneigt.

Spez. Gewicht  $(20^{\circ}) = 1,712$ ; Mol.-Gewicht = 192; Mol.-Volumen = 112,15.

$$\chi: \psi: \omega = 5,507:9,153:2,605.$$

1-witro-3-chlor-5-brombenzol. Schmelzpunkt: 82° (Steinmetz).
Präp. Körner.

Monoklin.  $a:b:c=0.5902:1:0.2850; \beta=122^{\circ}37'.$ 

Die aus den meisten Lösungsmitteln meist dünn-nadelförmig erhaltenen Krystalle ergeben nur bei sehr langsamem Verdunsten von Lösungen in getrocknetem Aceton Krystalle, die denen der Chlorverbindung (aus Alkohol) vollkommen analog sind; auch hier sind die Endflächen außer der Basis selten, von m ist manchmal nur eine Fläche vorhanden.

	Berechnet:	Beobachtet:
a:c = (100):(001) =		*57°23′
m: m = (410): (410) =	= -	*52 52
m:c = (110):(001) =	$=61^{\circ} 8\frac{1}{2}'$	64 09
q:c = (011):(001) =	= -	*13 30
q: a = (011): (100) =	$=58 22\frac{1}{2}$	58 26
$m:q = (\overline{1}10):(011) =$	= 68 34	68 44

Sehr vollkommen spaltbar nach b, wenig vollkommen nach a und c. Die Ebene der optischen Axen ist  $\bot$  {010}, stumpfe Bisectrix = b-Axe. Die Axenebene ist etwa 28° gegen die c-Axe nach vorne geneigt.

Spez. Gewicht: 2,048. Mol.-Gewicht: 236,5. Mol.-Volumen: 415,48.

$$\chi: \psi: \omega = 5,513:9,341:2,662.$$

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1907, 42, 168.

Die Chlor-Bromverbindung ist auch der reinen Bromverbindung isomorph, die von Bodewig 1) und F. M. Jaeger 2) gemessen wurde:

 $C_6H_3Br_2NO_2$ ; Schmelzpunkt: 204,5.

a:b:c=0,5795:1:0,2839;  $\beta=123^{\circ}48'$  (Bodewig). Ebene der optischen Axen  $\bot$  {010}, gegen die c-Axe etwa 29° nach vorne geneigt. Spez. Gewicht: 2,363 (J.). Mol.-Gewicht: 281. Mol.-Volumen: 418,91.

 $\chi: \psi: \omega = 5,532:9,546:2,710.$ 

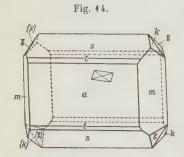
Ein 4-Nitro-3-chlor-5-brombenzol wurde auch von Sansoni<sup>3</sup>) gemessen. Der Habitus der Krystalle ist jedoch ein ganz anderer, die Spaltbarkeit nur nach {400}, Ebene der optischen Axen {040}. Es scheint demnach die Messung eines anderen Körpers vorzuliegen, der irrtümlich mit obiger Formel bezeichnet wurde. Allerdings kann man der Messung S.s ein in die Reihe dieser isomorphen Verbindungen passendes Axenverhältnis unterlegen.

Die Krystalle S.s hatten überdies einen ausgesprochen monoklin-domatischen Habitus, während an den hier gemessenen Krystallen diese Hemiëdrie durch Ätzfiguren nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

#### Dinitrodijodbenzol. Schmelzpunkt: 458°.

Rhombisch bisphenoïdisch: a:b:c=2,1892:1:0,7054.

Die Krystalle des Originalpräparates von Körner (bezeichnet: Binitrometabiiodobenzina) zeigten die Formen: a {100}, m {110}, s{201}, k{201}.



a herrscht meist vor, sodaß die Krystalle tafelig erscheinen; parallel der b-Axe sind sie in der Regel etwas größer als parallel der c-Axe entwickelt. k ist immer klein. Alle Flächen reflektieren gut und glänzend. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol war der Habitus teils unverändert, tafelig nach a, teils mehr prismatisch nach der b-Axe. Außerdem zeigen einige der Krystalle noch die Formen n {120}, t {304} und  $\xi$  {1 $\overline{2}$ 4}. t und n sind meist viel schmäler entwickelt

als s und m, nur selten ist s und t gleich breit; k und  $\xi$  sind immer klein. Denselben Habitus zeigen auch die Krystalle aus Äthyl- und Amylacetat, Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Toluol und Gemischen dieser Lösungsmittel. Fig. 14.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 4877, 1, 590.

<sup>2)</sup> Ebenda 1907, 42, 446.

<sup>3)</sup> Giornale di Mineralogia, Crist. e Petr. 1890, 1, 37. Ausz. d. Zeitschr. 20, 593.

	Berechnet:	Beobachtet:	La Valle:
m:a = (110):(100) =	-	*65°27′	65° 13′
s: a = (201): (100) =		*57 12	57 05
n: a = (120): (100) =	77° 08′	77 06	
t: a = (301): (100) =		46 14	
$k: k = (021): (02\overline{1}) =$	70 391	70 42	
m:s = (110):(201) =	$76\ 59\frac{7}{3}$	$77 \ 03\frac{1}{2}$	76 55
n:s = (120):(201) =	83 41/3	$83  6\frac{1}{2}$	· —
m:t = (110):(301) =	73 13	73 47	
n: t = (120): (301) =	81 53	81 18	warapoints
m:k = (110):(021) =	42 51	42 05	
n:k = (120):(021) =	37 182	37 20	******
s: k = (201): (021) =	60 55	60 55	
t:k = (301):(021) =	$65 \ 25\frac{1}{2}$	65 17	
$\xi: k = (\overline{121}): (021) =$	10 331	10 35	_
$\xi : \xi = (121) : (121) =$	73 21	73 14	
$\xi : s = (\overline{1}21) : (\overline{2}01) =$	54 45 3	54 47	
$\xi: t = (\bar{1}21): (\bar{3}01) =$	57 35 <del>1</del>	57 10	
$\xi: m = (\overline{1}21): (110) =$	49 02	49 01	
$\xi: n = (721): (120) =$	42 101	42 09	_
$\xi: m = (\overline{1}21): (\overline{1}10) =$	$36 \ 19\frac{1}{2}$	36 21	
$\xi: n = (\bar{1}21): (\bar{1}20) =$	34 39	34 36	
$\xi : \xi = (\bar{1}21) : (1\bar{2}1) =$	110 42	110 42	
$r: r = (101): (\overline{1}01) =$	35 42		-

Ziemlich vollkommen spaltbar nach a.

Mit Toluol entstehen auf a leicht Ätzfiguren, die unsymmetrisch zu den Axenebenen liegen.

Ebene der optischen Axen ist a; die c-Axe ist die spitze Bisectrix.

Schwach dichroïtisch; auf a sind die Schwingungen parallel der c-Axe etwas dunkler gefärbt (gelb) als senkrecht dazu.

Spez. Gewicht: 2,724 (20°). Mol.-Gewicht: 419,8. Mol.-Vol. = 154,1.

$$\chi: \psi: \omega = 10,155:4,638;3,272.$$

Diese Zeitschr. 1880, 4, 389 ist von La Valle ein Nitrobijodbenzol  $C_6H_3NO_2J_2$ , 1.2.4 beschrieben, das mit dem oben beschriebenen Körper identisch ist.

#### 2. Nitrophenole.

Die beiden folgenden Messungen des o- und m-Nitrophenols sind nicht neu, sondern sollen nur die vorhandenen Angaben vervollständigen. Die Präparate wurden fertig von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

#### o-Nitrophenol. Schmelzpunkt: 45°.

Die Substanz wurde früher unvollständig gemessen von Kokscharow. Eine vollständige Messung ist nur in kalten Räumen möglich. Bei Zimmertemperatur verlieren die mit spiegelnden Endflächen der Lösung entnommenen Prismen diese Flächen in wenigen Minuten durch Verdampfung, sodaß man bald nur Prismen mit unbestimmt rundlichen Endigungen vor sich hat. Aus diesem Grunde konnte auch das Krystallsystem bisher nicht festgestellt werden.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c=0.8932:1:0.4769;\ \beta=103°34'.$  Beobachtete Formen:  $a\{100\},\ b\{010\},\ c\{001\},\ m\{110\},\ l\{210\},\ \varrho\{\overline{1}01\},\ q\{011\}.$ 

Fig. 45.

Aus allen organischen Lösungsmitteln krystallisiert die Substanz ganz gleichartig in dünnen Prismen oder Nadeln, meist aber ohne Endflächen. Nur aus Petroläther oder aus Ligroïn entstehen stets eine Anzahl Krystalle mit Endflächen. In der Prismenzone ist meist m und n gleichzeitig vorhanden, letzteres in der Regel mit breiteren Flächen als m und b. a findet sich an den meisten Krystallen als äußerst feine Kantenabstumpfung, ist aber als deutliche Fläche nur sehr selten ausgebildet; die ganze Prismenzone ist häufig stark gestreift. c und  $\varrho$  treten meist gleichzeitig, wie ein pseudorhombisches Doma entwickelt, auf, gelegentlich aber auch jede Fläche für sich. Nicht selten erscheinen auch die Flächen von  $\varrho$ . Fig. 45.

Manchmal finden sich auch Zwillinge nach a, mit  $\varrho$  und  $\varrho$  als Endigung.

· ·		,	-
Bere	chnet:	Gefun	den:
a:c = (100):(001) = -		*76°	26'
$m: m = (110): (1\overline{1}0) = 81$	°56′ ·	82	02
m:c = (110):(001) = 79	48	79	40
$l: l = (210): (2\overline{1}0) = $		*46	56
l:c = (210):(001) = 77	341	77	25
$\varrho: c = (\overline{1}01): (001) =$		*30	41
$\varrho: m = (\bar{1}01): (\bar{1}10) = 77$	40	-	-
$\varrho: l = (\bar{1}01): (\bar{2}10) = 74$	22	74	19
q:c = (011):(001) = 24	52	25	06
q: a = (011): (100) = 77	441		_
q: m = (011): (110) = 64	07	64	00
$(011): (\overline{1}10) == 83$	24		_
q: l = (011): (210) = 68	44	68	41
$(011):(\overline{2}10)=91$	341	94	19
$q: \varrho = (011): (\overline{1}01) = 38$	43	38	52
, , , ,			

Ziemlich vollkommen spaltbar nach {010}.

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht  $\{010\}$ ; auf b ist das Interferenzbild der stumpfen Bisectrix zu beobachten. Die Axenebene ist gegen die c-Axe etwa  $5^{\circ}$  im spitzen Winkel  $\beta$  geneigt.

Spez. Gewicht: 1,495; Mol.-Gewicht: 139; Mol.-Volumen: 92,98.

 $\chi: \psi: \omega = 5,429:6,078:2,899.$ 

#### m-Nitrophenol. Schmelzpunkt: 93°.

Monoklin prismatisch.  $a:b:c=0.9223:4:0.15(26);\ \beta=120^{\circ}\ 20\frac{2}{3}'.$  Die Verbindung wurde krystallographisch untersucht von Barker¹). Dieser Autor hat schon darauf hingewiesen, daß die von Fels²) gemachten Angaben sich nicht auf diese Verbindung beziehen können.

Barker beschreibt die von ihm selbst dargestellen Krystalle als tafelige Kombinationen von vorherrschendem  $c\{001\}$  mit den beiden Prismen  $m\{110\}$  und  $n\{210\}$ .

Bei Krysallisationen mit größeren Mengen des Handelspräparates aus Alkoholen, Äther, Aceton, Benzin, Benzol, Chloroform, Essigestern, konzentrierter Essig- und Ameisensäure und Gemischen dieser Lösungsmittel konnte die große Beständigkeit dieses Typus festgestellt werden; die drei angegebenen Formen fehlen an keinem Krystall. Variationen zeigen sich nur in der Längsausdehnung der Prismen; so entstehen z. B. aus Aceton sowohl dünntafelige als langprismatische Krystalle nebeneinander. Häufiger sind jedoch immer die tafeligen Krystalle.

An Krystallen aus Äthylacetat treten öfters als Endigungen der Prismen linsenartig gekrümmte unregelmäßige Flächen auf, an denen man (außer

 $\{001\}$ ) gelegentlich ziemlich ebene und etwas besser reflektierende Partien findet, die als Flächen von  $o\{111\}$  und  $\omega\{111\}$  angenommen wurden. Fig. 16. Auch aus Aceton wurden manchmal solche Krystalle erhalten. Eine Besonderheit dieser letzteren Krystalle ist das Auftreten rechter Pyramidenflächen über den linken Prismenflächen und umgekehrt, sodaß in der Mitte der Endflächen eine einspringende Rinne entsteht, gleich als wenn  $\{010\}$  eine Zwillingsebene wäre. Doch läßt sich auch optisch kein Grund finden, der zur Annahme

Fig. 46.



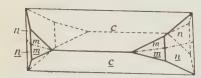
trikliner Zwillingsbildungen symmetrisch nach {010} zwingen würde, und es scheint sich hier nur um eine Wachstumseigentümlichkeit zu handeln. Einmal wurde auch an einem Krystall aus Aceton eine Fläche von der ungefähren Lage von {201} beobachtet.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1908, 44, 158.

<sup>2)</sup> Ebenda 1900, 32, 374.

Außer den von Barker beobachteten Zwillingen nach c finden sich auch solche nach a; aus Acetaten sind sie tafelig mit großem einspringenden

Fig. 17.



Winkel an den beiden Basisslächen. Aus Aceton entstehen manchmal richtige, wenn auch nur mit unvollkommenen Flächen ausgebildete Durchkreuzungszwillinge, die nach der b-Axe verlängert pseudorhombische Prismen ergeben (Fig. 47), in denen sowohl die Zwillingsebene als die zur c-Axe senkrechte Ebene die Verwachsungsslächen bilden.

Im folgenden sind die Prismen Barker's {110} und {210} als {120} und {110} angenommen, da die einzigen meßbaren Pyramidenflächen in der Zone [110] bzw. [110] liegen.

Berechnet:	Gefunden:
$m: m = (110): (1\overline{1}0) = -$	*77002'
m:c = (110):(001) = -	*66 43
$n: n = (120): (1\bar{2}0) = 115^{\circ} 43'$	445 35
$n:c = (120):(001) = 74 \ 25\frac{1}{2}$	74 20
o: c = (111): (001) = -	*10 10
$\omega : c = (111) : (001) = 11 58\frac{1}{2}$	11 20
$o:o = (111):(1\overline{1}1) = 14 54\frac{1}{2}$	10°7′—15°30′
$o: \omega = (111): (\overline{1}11) = 16 16$	фицина
$\omega : \omega = (711) : (771) = 47 32\frac{1}{2}$	
o: n = (111): (120) = 64 07	
$\omega: n = (111): (120) = 94 14$	
$\sigma: c = (\bar{2}01): (001) = 18 56$	20° ca.

Vollkommen spaltbar nach (110), etwas weniger nach (120).

Die Ebene der optischen Axen ist  $\pm \{010\}$ .

Spez. Gewicht: 4,492; Mol.-Gewicht: 439; Mol.-Volumen = 93,16.  $\chi: \psi: \omega = 8,441:9,153:4,397.$ 

#### 3. Dinitrophenole.

Zur Darstellung der unten krystallographisch beschriebenen Dinitrophenole wurden folgende Methoden benutzt:

Durch Nitrieren von p-Nitrophenol entstehen nach Bantlin¹) die Dinitrophenole 3-6, 3-4 und 3-2 nebeneinander. Ihre Trennung gelingt nach B. durch Extraktion der in die Baryumsalze übergeführten Phenole mit Alkohol (95%) und Wasserdampfdestillation des freien 3-4 Dinitrophenols. Mit noch besserem Erfolg läßt sich eine von Holleman²) an-

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 4875, 8, 24 und 4877, 11, 2402.

<sup>2)</sup> Rec. des trav. chim. d. Pays-Bas 1902, 21, 432.

gegebene Trennung ausführen, die auf der verschiedenen Löslichkeit der Isomeren in Benzin, Essigsäure und Alkohol beruht.

Die Nitrierung von o-Nitrophenol führt zu den Isomeren 2-6 und 2-4, deren Trennung wieder über die Baryumsalze nach Hübner und Schneider<sup>1</sup>) oder besser nach Holleman bewerkstelligt werden kann.

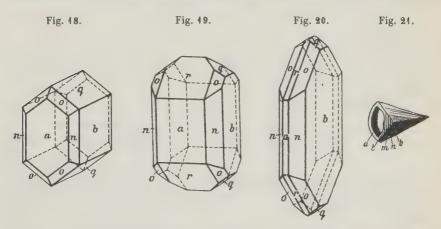
Das 3—5 Dinitrophenol wurde nach einer Methode von Lobry de Bruyn²) dargestellt, indem man Trinitrobenzol mit Natrium und wasserfreiem Methylalkohol behandelt, und hierauf das gebildete Anisol durch Erhitzen im Einschlußrohr mit Salzsäure verseift.

1-2-6-(
$$\beta$$
-)Dinitrophenol.  $NO_2$  Schmelzpunkt: 63,5°. Präp. Steinmetz.

Rhombisch bipyramidal; a:b:c=0.9510:1:0.7449.

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $p\{310\}$ ,  $o\{111\}$ .

Aus Chloroform krystallisieren vorwiegend nach b tafelförmige Krystalle der Kombination b, a, q und n; daneben finden sich auch solche mit o, die durch breitere Ausbildung von a einen pseudohexagonalen Habitus erhalten, wobei die Richtung der a-Axe der pseudohexagonalen c-Axe entspricht (Fig. 18). In Krystallisationen aus Benzol finden sich nebeneinander dickprismatische (Fig. 19) und tafelige (Fig. 20) Krystalle; beide zeigen stets,



wenn auch in sehr verschiedener Ausbildung, r, welche Fläche an den Krystallen aus Chloroform überhaupt nicht gefunden wurde. Aus Methylund Äthylalkohol endlich krystallisieren »becherartige« Gebilde (Fig. 21), an

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. 4873, 167, 400.

<sup>2)</sup> Rec. des trav. chim. d. Pays-Bas 1890, 9, 208.

denen nur eine Zone meßbarer Flächen vorhanden ist. Die infolge der inneren Höhlung ringförmig ausgebildete, symmetrisch zu den seitlichen schmalen Flächen liegende Fläche entspricht dem Pinakoid  $a\{100\}$ , die Seitenflächen — soweit sie eben ausgebildet sind —  $p\{310\}$ ,  $m\{110\}$ , n und b.

	Berech	net: Gefu	nden:
m:a =	$(110):(100)=44^{\circ}$	34' 44	37'
	(120):(100) = -		16
p:a =	(310):(100)=18	10 ca. 18	
r:a =	(101):(100)=51	56 51	41
r: m =	(104):(110)=63	27 <del>1</del> -	_
r:n =	(101):(120)=73	19 73	07
	(011):(010) = -		19
q:m =	(011):(110)==65	413 -	
q:n =	(014):(120)=58	03 58	12
q:r =	(011):(101)=50	51 50	49
o:q =	(414):(014)=32	08 32	24
o:r =	(414):(404)=30	23 30	14
	(111):(110)=42		_
o:n =	(111):(120)=45	57 45	54
	, , ,		

Unvollkommen spaltbar nach a.

Die Ebene der optischen Axen ist {010}; auf {100} beträgt der scheinbare Winkel der optischen Axen in Luft für Hg gelb 100°0', für Hg grün 1141°; das blaue Licht wird nahezu vollständig absorbiert.

Das spezifische Gewicht der Krystalle schwankt zwischen 4,645—1,724. Die niedrigsten Werte weisen diejenigen Krystalle auf, deren Lösungen mit Blutkohle besonders gereinigt worden waren. Die Lösungen neigen zum Verschmieren«, und die Beimengungen von Oxydationsprodukten dürften die zu hohen spez. Gewichte verursachen.

Mol.-Gewicht: 184; Mol.-Volumen: 111,86.

```
\chi: \psi: \omega = 5,140:5,405:4,026 für das spez. Gewicht 1,645 (5,178:5,445:4,056 für spez. Gewicht 1,724).
```

γ-Dinitrophenol, Schmelzpunkt 104°, wurde trotz sehr zahlreicher Krystallisationsversuche niemals anders als in Dendriten oder Sphärolithen erhalten.

```
1-3-4-(\delta-)Dinitrophenol. Schmelzpunkt 434°. Präp. Stein metz. Triklin pinakoïdal; a:b:c=1,7423:4:? \alpha=93^{\circ}22'; \ \beta=107^{\circ}08'; \ \gamma=90\ 29\frac{3}{4}. Beobachtete Formen: a\{100\},\ c\{001\},\ m\{440\},\ \mu\{4\overline{4}0\}.
```

Aus organischen Lösungsmitteln krystallisieren nur Blätter mit undeutlich ausgebildeten Randflächen; zur Messung brauchbare Krystalle entstanden nur aus Lösungen in Wasser, und zwar beim langsamen Abkühlen von  $40^{\circ}-20^{\circ}$ . Meist waren die Krystalle Tafeln nach  $\mu$ , nur mit c und a als Randflächen; m ist in der Regel nur schmal und nicht an allen Krystallen ausgebildet. Seltener sind Krystalle von prismatischer Ausbildung, an denen a, m und  $\mu$  etwa gleich groß entwickelt sind. An diesen Krystallen ist auch die Flächenbeschaffenheit gleichmäßiger, während an den Tafeln  $\mu$  fast immer gerundet ist. Sehr vollkommen spaltbar nach c, nur weniges geringer nach a.

	Berechnet:	Gefun	den
c: a = (001): (100) =	<del>-</del>	*720	48'
m: a = (110): (100) =	=	*57	29
$\mu : a = (1\overline{1}0) : (100) =$	=	*59	45
m:c = (110):(001) =	$= 78^{\circ} \ 5\frac{3}{4}'$	78	35
$\mu: c = (4\overline{4}0): (004) =$	:	*84	14
a:b = (100):(010) =	$= 88 \ 26\frac{2}{3}$		
b:c = (010):(001) =	= 86 19\frac{1}{2}		_

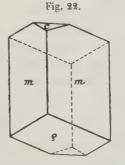
Auf Spaltblättchen parallel c ist das Interferenzbild der spitzen Bisectrix zu sehen; der scheinbare Axenwinkel in Luft beträgt etwa 65°, die Mittellinie ist etwa 10° gegen die Normale von c geneigt,  $\rho > v$  (Axendispersion); die Trace der Axenebene ist auf c im spitzen ebenen Winkel gelegen, der von den Kanten  $(c:\mu)$  und (c:a) gebildet wird, und etwa 5° gegen die Kante  $(c:\mu)$  geneigt.

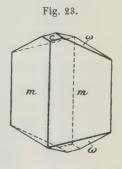
Spez. Gewicht: 4,672; Mol.-Gewicht: 484; Mol.-Volumen: 440,05.

1-2-3-(ε)-Dinitrophenol. Schmelzpunkt 444°. Präp. Steinmetz.

Monoklin prismatisch; a:b:c=4,6133:1:0,9525;  $\beta=111^{\circ}27\frac{1}{2}'.$  Beobachtete Formen:  $e\{001\}, m\{110\}, \varrho\{\overline{2}01\}, \omega\{\overline{1}11\}.$ 

Aus allen Lösungsmitteln entstehen in der Regel sehr kleine, nach m prismatische Krystalle. Aus Benzol-Acetongemischen erscheint  $\varrho$  vorherrschend als Endfläche, c untergeordnet. An Krystallen aus Alkoholen und Gemischen solcher mit Chloroform und Benzol tritt vorwiegend  $\omega$  als Endigung auf, oft nur mit





einer Fläche bei seitlich aufgewachsenen Krystallen. Ebenso verhalten sich Krystallisationen aus abkühlender 25 % iger Essigsäure. Aus Essigestern entstehen beide Typen (Fig. 22 u. 23).

An allen Krystallisationen sind die Prismenflächen wenig gut entwickelt und weisen Winkeldifferenzen bis zu  $1.5^{\circ}$  auf; desgleichen ist bei verschiedenen Krystallisationen der Wert von  $c:\varrho$  bis gegen  $2^{\circ}$  variabel. Die Krystalle nehmen leicht von den sich immer bildenden Schmieren auf, wodurch sie dunkelbraun, oft ganz undurchsichtig werden, während die reine Substanz eine hellgelbe Farbe hat. Es scheint, daß die Winkel von diesen fremden Beimengungen beeinflußt werden.

Berechnet:	Gefunden:
m:c = (110):(001) = -	*78°18′
$m: m = (110): (1\overline{1}0) = -$	*112 40
$\varrho: c = (\overline{2}01): (001) = -$	*62 40
$\varrho: m = (\overline{2}01): (\overline{1}10) = 68^{\circ}27'$	68 02
$\omega: c = (\overline{1}11): (001) = 53 04$	52 45
$\omega: m = (711): (110) = 61 \ 57\frac{2}{3}$	60 55
$\omega: m = (\overline{1}11): (\overline{1}10) = 48 \ 38$	48 37
$\omega : \varrho = (\overline{1}11) : (\overline{2}01) = 49 \ 35\frac{1}{2}$	50 24
$\omega : \omega = (\overline{1}11) : (\overline{1}\overline{1}1) = 85 \ 35\frac{1}{2}$	85 03

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach c.

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zu  $\{010\}$ . Auf Spaltungsblättchen nach c ist das Interferenzbild der spitzen Bisectrix zu beobachten; die Bisectrix ist etwa  $15^{\circ}$  gegen die Normale von c nach hinten geneigt. Axenwinkel, scheinbar in Luft, etwa  $16^{\circ}$ ,  $\varrho < v$ .

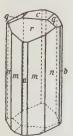
Das spezifische Gewicht der reinsten, aus Essigsäure mit Anwendung von Tierkohle umkrystallisierten Substanz betrug 4,681 bei 20°.

Mol.-Gewicht: 184. Mol.-Volumen: 109,46.

$$\chi: \psi: \omega = 6,850: 4,246: 4,044.$$

1-3-5-(3)-Dinitrophenol. Schmelzpunkt 423°. Präp. Steinmetz. Monoklin prismatisch; a:b:c=0.6816:4:0.3313.  $\beta=400^{\circ}04'.$ 





Aus organischen Lösungsmitteln erhält man fast nie meßbare Krystalle oder lose, sehr rasch verwitternde Additionsverbindungen. Daher wurde die Substanz in warmer konzentrierter Salzsäure gelöst, der Kolben mit der Lösung zugeschmolzen und im schwedischen Topf langsam abgekühlt. Auf diese Weise bildeten sich ziemlich gut meßbare Krystalle, die übrigens mit einer aus Toluol erhaltenen Krystallisation identisch waren, wenn auch diese letzten Krystalle eine weniger gute Ausbildung zeigten.

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{014\}$ .

Die Krystalle sind langprismatisch bis nadelig parallel der c-Axe; m und n sind etwa gleich stark entwickelt; doch ist n oft durch vizinale Flächen

ersetzt, so daß die Messungen mit dieser Form immer ungenau sind. a und b treten nur als schmale Kantenabstumpfungen auf. Sind Endflächen vorhanden, so finden sich stets c und r als sehr gut spiegelnde Flächen; r meist größer als c. Die Kanten von r und c gegen die Prismenzone sind niemals scharf ausgebildet, sondern abgerundet oder durch Andeutungen vieler unvollständig ausgebildeter Pyramiden- bzw. Domenflächen ersetzt. Die einzige deutlich erkennbare Form dieser ringförmigen Region ist q.

	0
Berechnet:	Gefunden:
a:c = (100):(001) = -	*79°56′
m:a = (410):(100) = -	*33 52
$m:c = (110):(001) = 81^{\circ}39'$	81 42
n:a = (120):(100) = 53 19	52°53°
n: c = (120): (001) = 83 54	ca. 84°
r: c = (101): (001) = 23 48	23 45
r: m = (101): (110) = -	*62 27
r:n = (101):(120) = 70 33	70 09
q:c = (011):(001) = 18 04	17 29
$q: m = (011): (110) \Rightarrow 71 52$	
q:r = (011):(101) = 29 34	
q: a = (011): (100) = 80 26	_

Nach c vollkommene Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen ist  $\{010\}$ . Auf Spaltungsblättchen von c erscheint eine optische Axe unter einem scheinbaren Winkel von  $12^{\circ}$  gegen die Normale von c nach vorne geneigt, die spitze Bisectrix in gleichem Sinne etwa  $40^{\circ}$  geneigt.

Spez. Gewicht: 4,702; Mol.-Gewicht: 484; Mol.-Volumen: 408,44.  $\chi: \psi: \omega = 5,364:7,865:2,603.$ 

4. Ergänzungen zu den Arbeiten: H. Steinmetz: Krystallographische Untersuchung monosubstituierter Benzoësäuren und B. Goßner: Krystallographische Untersuchung von Dinitrobenzoësäuren (diese Zeitschr. 1914, 53, 463 u. 488).

Die l. c. 469 beschriebene o-Nitrobenzoësäure läßt in folgender Aufstellung eine gewisse Ähnlichkeit mit Benzoësäure insofern erkennen, als die c- bzw. ω-Axe einen ziemlich großen Wert annimmt:

Die Formen der alten Aufstellung werden in neuer Aufstellung:

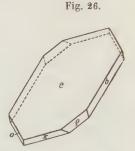
a {100}	۰		٠	٠	۰	a {100}
$b\{010\}$						$c\{001\}$
$c\{001\}$						b {010}
$m\{110\}$						e {101}
a {011}						$a\{044\}$

$k\{0\bar{2}1\}$	a	٠		٠		$k\{012\}$
						$g\{013\}$
						0 {111}
x {241}						x {214}

Das Axenverhältnis wird dann:

 $a:b:c=1,5098:1:2,7963;\ \alpha=48^{\circ}48\frac{1}{2}';\ \beta=61^{\circ}51\frac{1}{2}';\ \gamma=109^{\circ}37'$  und  $\chi:\psi:\omega=5,070:3,358:9,390.$ 

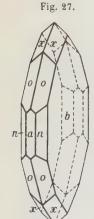
Fig. 25.



Die Figuren erfahren eine entsprechende Änderung, die vorwiegend die Stellung betrifft. S. Fig. 25 u. 26.

### o-Amidobenzoësäure.

Die von Negri<sup>1</sup>) und Haushofer<sup>2</sup>) beobachtete Ausbildung der o-Amidobenzoësäure ließ sich mit der von Steinmetz beschriebenen nicht



vereinigen. Nun gelang es aber nachträglich, durch Krystallisieren aus Eisessig bei Zimmertemperatur dieselbe Modifikation wie Negri zu erhalten, und zwar in etwas flächenreicherer Ausbildung, als sie die früher beobachteten Krystalle zeigten.

Die Krystalle zeigen im wesentlichen die Ausbildung der Fig. 27. Sie sind tafelig bis dünntafelig nach  $b\{010\}$ , zeigen immer die Pyramide  $o\{111\}$  und das Prisma  $n\{120\}$ , nicht gerade selten auch  $x\{122\}$  und schmal  $a\{100\}$ . Da gerade die o- und n-Flächen immer gut ausgebildet sind, so wurde das Axenverhältnis neu berechnet:

a:b:c = 0,6066:4:0,8745. 0,5953:4:0,8563 (Negri), 0,5959:4:0,8604 (Haushofer).

<sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 1896, 26, 68. Ausz. d. Zeitschr. 30, 185.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 1877, 1, 505.

Stein	metz	Negri	Haushofer
Berechnet:	Beobachtet:	Beobachtet:	Beobachtet:
o:b = (111):(010) = -	*63°32′	*63°57′	63°41′
$o: o = (111): (711) = 94^{\circ}35'$	94 40	*95 4	95 11
$o: o = (111): (11\overline{1}) = 61 \ 30$	61 40	64 35	*
n: a = (120): (100) = -	*50 30		
$n: o = (120): (111) = 35 \ 46\frac{1}{2}$	36 00	***********	
x: x = (122): (010) = 54 43	54 40		—
$x:p = (122): (\overline{1}22) = 56 53$	56 37		-
$x: x = (122): (12\overline{2}) = 83$ 2		-	_
$x: o = (122)^{n}: (111) = 1851$	18 30		Reserved.
x: n = (122): (120) = 41 31	41 20	_	

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ .

Die Ebene der optischen Axen ist  $c\{001\}$ , durch b ist das Interferenzbild der stumpfen Bisectrix zu sehen.

Spez. Gewicht: 1,412; Mol.-Gewicht: 137; Mol.-Vol.: 97,02.

$$\chi: \psi: \omega = 3,447:5,683:4,953.$$

Im Schmelzpunkt konnte zwischen diesen und den früher gemessenen Krystallen kein Unterschied festgestellt werden. Während aber jene Krystalle bis zum Schmelzen klar bleiben, trüben sich diese hier beschriebenen, unter Beibehaltung der Krystallform; dabei erniedrigt sich das spez. Gewicht ganz beträchtlich und nähert sich dem viel niedrigeren der früher beschriebenen Modifikation. So wurde an solch trüber Substanz beobachtet: 1,378 und 1,369, gegen 1,367 der früheren Modifikation. Diese letztere wurde auch aus heißem Äthylacetat erhalten und beginnt bei wochenlangem Liegen ihrerseits auch trübe zu werden, nicht aber beim Erwärmen. Demnach gibt es drei verschiedene Modifikationen von o-Amidobenzoësäure.

### Metanitrobenzoësäure.

Diese Verbindung ist in der zitierten Abhandlung nicht näher beschrieben worden, da sie schon öfters¹) untersucht worden war, sondern es war nur in der Tabelle das Axenverhältnis von Bücking mit dem (neu bestimmten) spezifischen Gewicht zur Berechnung der topischen Parameter angegeben worden. Da aber das Bücking'sche Axenverhältnis einen Zahlenfehler enthält, so ist dafür zu schreiben:

$$a:b:c=0.9625:4:4.2601; \ \beta=91^{\circ}2\frac{1}{2}'; \ \chi:\psi:\omega=4.3164:4.4844:5.6509.$$

<sup>4)</sup> H. Bücking, diese Zeitschr. 1877, 1, 391; K. Haushofer, ebd. 1, 505; Bodewig, ebd. 1880, 4, 60.

Nimmt man das Axenverhältnis von Bodewig an, das einen etwas besseren Wert für die c-Axe ergibt, so ist: a:b:c=0.9656:4:1.2326;  $\beta=91^{\circ}11\frac{1}{2}'$ . Die Differenz um eine Einheit in der 4. Stelle des c-Wertes und im Winkel  $\beta$  dürfte auf Abrundung der logarithmisch berechneten Werte Bodewigs beruhen.  $\chi:\psi:\omega=4.3576:4.5128:5.5625$ . Eine Vergleichung sämtlicher gemessener und nach dem Axenverhältnis Bodewigs berechneter Werte enthält folgende Tabelle, der einige selbst ausgeführte Messungen beigefügt sind:

Büc	Bücking		Bodewig		Stein- metz
Berechn.:	Gefunden:	hofer Gefunden:	Berechn.:	Gefunden:	
$m:m=(110):(1\overline{1}0)=$ —	*87048'	87°55′	87°59′		
m:c = (110):(001) = -	*89 15	89 24	89 81	_	
$q:c = (011):(001) = 52^{\circ}15'$	50 55ap	p.51 6		*50 561/	51°20′
m:q = (110):(011) = 57 18	58 1		56 424		56 34
$\varrho: c = (\bar{1}01):(001) = -$			$52 \ 39\frac{1}{2}$		<b>52</b> 31
$\varrho: m = (\overline{1}01): (\overline{1}10) = -$		_	55 45	_	
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011) = -$	_		$67 \ 31\frac{3}{4}$		****
$\sigma: c = (\overline{2}01):(001) = -$				*69 381	
$\sigma: \varrho = (\overline{2}01): (\overline{1}01) = -$		-		16 59	17 18
$\sigma: m = (\overline{2}01): (\overline{1}10) = -$		******	48 00	-	
$\sigma:q = (\bar{2}01):(011) = -$			77 204		
$\omega: c = (\overline{1}11):(001) = -$	*61 45	61 4	61 14	61 42	64 35
$\omega : \omega = (\overline{1}11) : (\overline{1}\overline{1}1) = -$			75 00	75 22	75 45
$\omega: m = (\overline{1}11): (\overline{1}10) = -$			29 37		28 58
$\omega:q = (\overline{1}11):(011) = 39 24$	39 00	-	39 7	38 49	38 41
$\omega : \sigma = (\overline{1}11) : (\overline{2}01) = -$			40 39	40 49	41 4
o: c = (111):(001) = -	Andrews (Inc.)		59 57		
$o:o = (111):(1\overline{1}1) = -$	_	74 29	73 56		
o: m = (111): (110) = -		29 32	$\frac{29}{12}$		
$\xi: c = (\bar{2}11):(001) = 72 \ 16$	71 50		74 34	71 42	74 47
$\xi:\xi=(\bar{2}11):(\bar{2}\bar{1}1)=48$ 48	49 15		48 42	49 46	48 6
$\xi:q=(\bar{2}11):(011)=$ —	completed	-	57 40		-
$\xi: m = (\bar{2}11): (\bar{1}10) = -$		Marchine	26 22		
$\xi: \varrho = (\bar{2}11): (\bar{1}01) = -$			29 23	29 30	
$\xi:\omega = (\bar{2}11):(\bar{1}11) = 19 \ 39$	19 33	20 appr.	19 35	19 25	20 12
$\xi:\omega=(\overline{2}11):(\overline{1}\overline{1}1)=$		63 51	64 1	-	*****
q:a = (011):(100) = -		-	89 15	wheelitin	
r:c = (101):(001) = -			$54 \ 11\frac{3}{4}$		

Die anderen von Bodewig beschriebenen Modifikationen wurden auch bei weiteren zahlreichen Krystallisationen nicht beobachtet; dagegen konnten die inzwischen von A. H. Richard Müller¹) gemachten mikroskopischen Beobachtungen über Modifikationen bestätigt werden. An dem von Kahlbaum bezogenen Präparat wurde folgendes Verhalten wiederholt festgestellt: Bei langsamem, d. h. sich selbst überlassenem Erstarren der zwischen zwei dünnen Glasplatten geschmolzenen Substanz bildet sich eine sehr feinkörnige Grundmasse, in der bei etwa 50 facher Vergrößerung eine Auflösung in einzelne Kryställchen nicht zu erkennen ist. Bei raschem, durch Aufblasen von Luft beschleunigtem Abkühlen entstehen zahlreiche Kreise mit Radialstruktur, mit schwarzem Kreuz zwischen gekreuzten Nikols, aber ohne Polarisationsfarben — Sphaerolithen erster Art.

In dieser so oder so beschaffenen Grundmasse finden sich stets einige Sphaerolithen mit lebhaften Interferenzfarben und etwas gröberer Beschaffenheit der einzelnen, sie zusammensetzenden Krystallteile. Erwärmt man das Präparat langsam, so beginnen diese Sphaerolithen 2. Art etwa bei 80°—90° sich in ein Aggregat kleinerer, aber auch deutlich gefärbter Krystalle umzuwandeln; ein scharfer Umwandlungspunkt läßt sich aber nicht feststellen. Dann bildet sich plötzlich im Inneren eines solchen veränderten Sphaerolithen ein neuer größerer Krystall, der rasch wächst und das ganze übrige Präparat aufzuzehren beginnt. Kühlt man nun rasch ab, so bleibt die erreichte Umwandlungsgrenze anscheinend beliebig lange Zeit unverändert stehen; erst bei erneutem Anwärmen auf 50°—60° beginnt wieder langsam der Umwandlungsvorgang, also das Fortschreiten der Grenze, das bei weiterem Erwärmen sehr rasch vor sich geht.

Erhitzt man das anfängliche, aus den beiden Sphaerolithenarten bestehende Präparat rasch bis auf Schmelztemperatur, so kommt in der Regel die Bildung der letzten aufzehrenden Form nicht zustande, sondern die lebhafte Farben zeigenden Sphaerolithen (2. Art) schmelzen einen Augenblick früher als die übrige Grundmasse.

Betrachtet man die Veränderung der Sphaerolithe 2. Art in kleinere Krystallteile als eine nicht ganz sichere Umwandlungserscheinung, so liegen bei der m-Nitrobenzoësäure drei deutlich erkennbare Modifikationen vor.

Bei der o- und p-Nitrobenzoësaure treten beim raschen Abkühlen zwischen zwei Objektträgern ebenfalls labile Modifikationen auf, die sich stets sehr rasch in die stabile umwandeln.

### 2-4-Dinitrobenzoësäure.

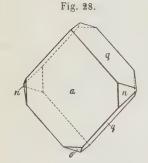
Aus Krystallisationen von 90°—75° wurde die gleiche Modifikation erhalten, wie bei solchen von gewöhnlicher Temperatur.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 1914, 86, 231.

### 3-5-Dinitrobenzoësäure.

Krystalle dieser Verbindung wurden schon früher von Henniges 1) gemessen, zeigten aber eine ganz andere Ausbildung als die von Goßner beobachteten. Neue Krystallisationen aus Äthyl- und Methylalkohol ergaben nun ganz mit den von Henniges beschriebenen übereinstimmende Krystalle, sowohl was den Habitus als die Winkel anlangt. Merkwürdigerweise lassen sich diese Messungen auf ein dem Goßner'schen nur ziemlich ähnliches Axenverhältnis zurückführen, d. h. die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zeigen im Vergleich mit denen aus Aceton-Benzollösungen (Goßner) stets andere Winkelwerte, obwohl das Präparat mit dem von Goßner benutzten identisch war. Worauf diese große Habitus- und geringe, aber konstante Winkelverschiedenheit beruht, ist nicht klar ersichtlich, da das spezifische Gewicht und der Schmelzpunkt der beiden Präparate so nahe aneinander liegen, daß man nicht an verschiedene Modifikationen denken kann. Auch zeigen die Krystalle keinerlei Umwandlungserscheinungen. Stellt man die Krystalle Henniges analog denen von Goßner auf, so wird:

$$c\{001\}$$
 bei H. =  $a\{100\}$  G.  $q\{021\}$  bei H. =  $n\{120\}$  G.  $m\{110\}$  » » =  $q\{011\}$  »  $r\{\overline{2}01\}$  » » =  $\sigma\{\overline{1}02\}$  »



Die aus Äthylalkohol gezogenen Krystalle zeigen ganz den von Henniges beschriebenen Habitus, d. h. Tafeln von a, begrenzt von  $q\{011\}$ , verhältnismäßig klein  $n\{120\}$ , klein  $\sigma\{\overline{1}02\}$ , selten auch  $r\{102\}$ . Die Krystalle aus Methylalkohol sind meistens eine würfelähnliche Kombination von  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$  und klein  $\sigma\{\overline{1}02\}$ . Fig. 28.

Die folgende Tabelle enthält zum Vergleich die von Goßner und Henniges beobachteten und berechneten Werte:

Goßner: a:b:c=1,1294:1:1,0724;  $\beta=95^{\circ}37'$ .

Dichte: 1,683.

Topische Axen:  $\chi: \psi: \omega = 5,3447:4,7105:5,0504$ .

Schmelzpunkt: 205°.

Henniges:  $a:b:c=1,1296:1:1,1192; \beta=96^{\circ}23\frac{1}{2}$ .

Dichte: 4,686 (St.).

Topische Axen:  $\chi: \psi: \omega = 5,2562:4,6532:5,1755$ .

Schmelzpunkt: 204°.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. Henniges, 1883, 7, 523.

Gon	ner	Henniges, Aufst der Goßn	Stein- metz	
Berechnet:	Gefunden:	Berechnet:	Gefunden:	Gefunden:
$(110): (\overline{1}10) = 83^{\circ}20'$		83°23′20″	-	-
$(011):(01\overline{1})=86$ 16			*83°55′	83°50′
$(110):(011)=53\ 50$	_	52 47 —		Mesonova
$(\overline{1}10):(011) = -$		59 37 —		-
$(120): (\overline{1}20) = 47 581$			*48 1	47 56
(120):(011) = -		44 48	Mindred Co.	45 47
(120):(011) = -	Printed	49 32		49 22
(310):(100) = -		20 31		
(101):(100) = -		42 2 20	-	
(701):(700) = -		48 28 40		_
(102):(100) = -	*60° 5′	58 35 50		58 58
$(702): (700) = 69 \ 15\frac{1}{2}$		68 52 10	68 58	68 56
(102):(110) = 70 38	_	69 43 20	graman.	
(702):(710) = -		76 7 30		-
$(\overline{1}02):(120) = -$	arrena mario	62 22 40		_
(702):(720) = -	-	84 34 —		84 15
(102):(011) = -	*51 27	52 42 26		***
(102):(011) = -		53 38 —	_	53 37
$(111):(1\overline{1}1) = 7254$		73 42 40		_
(111):(100)=5420		53 32 10		_
(014):(100) = -	*86 10	Androphism	*85 44	85 49

2-6-Dinitrobenzoësäure.

Durch Verdunsten von Lösungen in Eisessig wurden bei 60° und 15° sehr dünne kleine Nadeln erhalten. Sie zeigten die Formen:  $m\{110\}$  und  $n\{120\}$  in etwa gleich starker Entwicklung, schmal  $a\{400\}$  und  $b\{010\}$ ; am Ende  $q\{011\}$  allein oder seltener zusammen mit  $r\{101\}$ . Die Pyramide  $o\{111\}$  wurde nicht beobachtet.

Berechnet nach Goßner:	
$m:b = (110):(010) = 48^{\circ}30'$	48°25′
n:b = (210):(010) = 66 8	66 4
q:b = (011):(010) = 70 31	70 26
r: a = (101): (100) = 68 12	67 59
r:q = (101):(011) = 28 55	29 2
r: m = (101): (110) = 73 51	73 35
r: n = (101): (210) = 70 9	69 50
q: m = (011): (110) = 77 14	77 5
q:n = (011):(210) = 82 15	82 10

 $\chi: \psi: \omega = 6,5344:7,3858:2,6434.$ 

# XXIX. Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Krystallstruktur.

Von

#### P. Groth in München.

Im 1. Hefte dieses Bandes (S. 65 f. 1) wurde aus den Resultaten der Untersuchung der Krystalle durch die Interferenz der Röntgenstrahlen folgender Schluß gezogen: die Krystalle sind aus den Atomen derart zusammengesetzt, daß die Orte, um welche die letzteren ihre Wärmebewegungen ausführen, ein aus einer Anzahl ineinander gestellter kongruenter Raumgitter bestehendes regelmäßiges Punktsystem bilden, welches dem Gleichgewichte der von den Atomen aufeinander ausgeübten Kräfte entspricht. Der prinzipielle Gegensatz, in welchen dadurch die Krystalle zu den aus Molekülen bestehenden Stoffen, den Gasen, Flüssigkeiten, Gelen und den sogenannten amorphen festen Körpern, treten, zeigt sich in ihrem thermischen Verhalten. Der Übergang ›fest = flüssig « findet im Falle einer krystallisierten Substanz bei einer bestimmten Temperatur, dem Schmelz- bezw. Erstarrungspunkte, unter diskontinuierlicher Änderung der Eigenschaften und unter Bindung bezw. Freiwerden von Wärme statt, im Falle einer amorphen Substanz dagegen allmählich und ohne Wärme-Ferner nimmt nach den Untersuchungen von Eucken<sup>2</sup>) die

<sup>1)</sup> S. 66 des zitierten Aufsatzes wurde von Schoenfließ Theorie der Krystallstruktur behauptet, daß sie den Erfahrungen an den optisch aktiven Substanzen widerspreche. Durch persönliche Besprechung mit Herrn Schoenfließ habe ich mich bald darauf davon überzeugt, daß jene Behauptung auf einem Mißverständnisse meinerseits beruhte. Das Resultat dieser Besprechung war der Entschluß des Herrn Schoenfließ, eine Darstellung des Verhältnisses seiner Theorie zu den Anschauungen abzufassen, welche sich neuerdings aus der experimentellen Erforschung der Krystallstruktur ergeben haben. Eine den ersten Teil dieser Darstellung umfassende Abhandlung ist während der Drucklegung des vorliegenden Heftes eingegangen und wird im nächsten Hefte erscheinen.

<sup>2)</sup> S. diese Zeitschr. 54, 410 f.

Wärmeleitfähigkeit der Krystalle mit abnehmender Temperatur stark zu, während sie bei den amorphen festen Körpern (Gläsern) abnimmt; der Umstand, daß der absolute Wert der Leitfähigkeit sich für krystallinische Aggregate kleiner ergibt, als für Krystalle, beweist, daß Unregelmäßigkeit der Struktur die Fähigkeit, Wärme zu übertragen, verringert. Diese Ergebnisse stehen im vollkommenen Einklange mit den Resultaten der Erforschung der Krystallstruktur, denn die Atome eines Krystalles führen bei dem absoluten Nullpunkte der Temperatur keinerlei Wärmebewegungen mehr aus, stellen also dann den höchsten Grad von Regelmäßigkeit der betr. Substanz dar, während die Beschaffenheit der amorphen Körper auch in den niedrigsten Temperaturen eine unregelmäßige sein muß.

Was die Bindung der Atome in der Krystallstruktur betrifft, so ist für den Diamanten nachgewiesen worden (siehe l. c. 70), daß dieselbe erklärt werden könne durch die Valenzen des Kohlenstoffs; bei den übrigen bisher untersuchten krystallisierten Substanzen ist dies z. Z. noch nicht möglich, wenigstens haben Versuche des Verf.'s, mit Hilfe von Modellen die Krystallstruktur derselben durch Bindungen, welche den Valenzen der betr. Atome entsprechen, zur Darstellung zu bringen, bisher noch keine befriedigenden Resultate geliefert. Während außerdem beim Diamanten die Anordnung der Atome eine Beziehung zu der oktaëdrischen Spaltbarkeit deutlich erkennen läßt (s. l. c.), ist dies bei anderen Körpern nicht der Fall, und die Abhängigkeit der Anordnung von der Natur der Atome, deren gegenseitige Einwirkung sich durch die Kohäsion und andere vektorielle Eigenschaften äußert, bleibt noch zu erforschen. Jedenfalls müssen wir aber das »Atom«, da es nach verschiedenen Richtungen im allgemeinen verschiedene Kräfte ausübt, als ein anisotropes Gebilde betrachten; ebenso müssen die Moleküle der amorphen Körper, da sie aus den Atomen in bestimmter Weise aufgebaut sind, anisotrop sein; die Isotropie der amorphen Körper, d. h. ihr gleiches Verhalten in verschiedenen Richtungen, kann daher nur durch die Regellosigkeit der gegenseitigen Orientierung der Moleküle bedingt sein, derzufolge bei ihren selbst gegen die Wellenlängen des Lichtes kleinen Dimensionen die Messung des Zahlenwertes einer Eigenschaft stets zu einem mittleren (und daher immer gleichen) Wert, unabhängig von der Richtung, führt.

Die Anisotropie der Moleküle bedingt notwendig, daß sie bei genügender gegenseitiger Annäherung richtende Kräfte aufeinander ausüben, denen zufolge sie sich in bestimmter Weise gegeneinander orientieren, sei es in paralleler Stellung, sei es in einer anderen Orientierung (Zwillingsstellung), in welcher Gleichgewicht der Molekularkräfte stattfindet. Diese Richtkräfte werden aber naturgemäß um so schwächer sein, je geringer der Grad der Anisotropie der Moleküle, d. h. je größer das Molekulargewicht ist, und damit dürfte der Umstand zusammenhängen, daß die Kolloide und manche

500 P. Groth.

der in neuester Zeit, besonders von E. Fischer¹) dargestellten Verbindungen, deren Moleküle aus einer außerordentlich großen Zahl von Atomen bestehen, nur in amorphem Zustande erhalten werden können. Sind jene Kräfte ausreichend, die Parallelstellung der Moleküle zu bewirken und auch bei einer Aufnahme kleinerer Moleküle, z. B. denen des Wassers, in die Zwischenräume zu erhalten, so muß ein anisotropes Gebilde entstehen, welches der Quellung fähig ist und eine verschwindend kleine Kohäsion zeigt; vielleicht liegt hierin die Erklärung der optischen Eigenschaften der »flüssigen Krystalle«, der quellbaren »Krystalloide« der Pflanzensamen und derjenigen Kieselgele, die sich bei der Zersetzung gewisser Silikate durch Säuren bilden (in letzterem Falle wäre natürlich die regelmäßige Orientierung der Gelmoleküle durch die Stellung der Si- und O-Atome in der Krystallstruktur des ursprünglichen Minerals bewirkt).

Krystallisation, d. h. Bildung einer regelmäßigen Anordnung der Atome, kann, da hier lediglich Atomkräfte in Frage kommen, nur dadurch zustande kommen, daß wenigstens ein Teil der innerhalb jedes Moleküls bestehenden Bindungen in solche zwischen Atomen benachbarter Moleküle, deren gesonderte Existenz damit aufhört, übergeht - und offenbar muß es von der Struktur der betreffenden Moleküle abhängen, welche ihrer Atombindungen in dem neuen Gleichgewichtszustande erhalten bleiben und welche durch andere ersetzt werden. Daß in der Tat ein Teil der im Moleküle vorhandenen inneren Bindungen auch in den Krystallbau übergeht, beweisen die mannigfachen bisher erkannten Beziehungen zwischen der Struktur des chemischen Moleküls und der Krystallstruktur bezw. der Krystallform. So hat nach dem Pasteurschen Gesetze die Enantiomorphie des chemischen Moleküls stets die gleiche Eigenschaft für den Krystallbau zur Folge. Ferner geht das Fortbestehen gewisser intramolekularer Atombindungen in der Krystallstruktur daraus hervor, daß die letztere häufig Symmetrieverhältnisse zeigt, welche unzweifelhaft schon im chemischen Molekül vorhanden waren. Auf solche Fälle ist früher schon mehrfach hingewiesen worden, und sie sind durch besonders wichtige vermehrt worden bei den Untersuchungen Wahl's2) über Krystallisation bei tiefen Temperaturen; durch letztere ist nachgewiesen worden, daß die Krystallsymmetrie der einfachsten Kohlenstoffverbindungen im allgemeinen durch die Symmetriebedingungen ihres chemischen Moleküls bestimmt wird.

Im Zusammenhange damit steht auch die Tatsache, daß in zahlreichen Fällen der Ersatz eines Atoms durch ein anderes oder eine Atomgruppe eine Änderung der Krystallstruktur nur in einer bestimmten Richtung bewirkt, daß also eine Verwandtschaft der Struktur der chemischen Moleküle

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 4913, 46, 3287.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 4944, 88, 454 f.

zweier Substanzen teilweise auch in der Krystallstruktur erhalten bleibt. Diese (morphotropischen) Beziehungen wurden zuerst an den aromatischen Körpern nachgewiesen und sind hier unverhältnismäßig viel häufiger, als bei den aliphatischen Verbindungen, ein Umstand, der vermuten läßt, daß die Ringbindung der Kohlenstoffatome in den Benzolderivaten besonders geeignet sei, aus dem Bau des Moleküls in denjenigen des Krystalls überzugehen. Daß sogar die Verschiedenheit der Äthylen- und Acetylenbindung von der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome an Wichtigkeit für die Krystallstruktur gegenüber der cyclischen Bindung zurücktreten kann, lehrte der von Boeris<sup>1</sup>) geführte Nachweis einer sehr nahen krystallographischen Verwandtschaft der folgenden drei Substanzen:

> Dibenzyl =  $C_6H_5$ .  $CH_2$ .  $CH_2$ .  $C_6H_5$ Stilben =  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ Tolan =  $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$ .

Alles dies legte die Frage nahe, ob auch andere ringförmige Atombindungen, als sie im Benzolkern vorliegen, einen ähnlich weitgehenden Einfluß auf die Krystallstruktur ausüben, z. B. die Ringschließung durch ein Sauerstoffatom oder durch die Iminogruppe NH bei zweibasischen aliphatischen Säuren.

In der Tat zeigen nun, während Bernsteinsäure und Maleinsäure (beide monoklin) keine näheren krystallographischen Beziehungen erkennen lassen, ihre beiden rhombisch krystallisierenden Anhydride

$$CH_2 \cdot CO > O$$
 und  $CH \cdot CO > O$   $CH \cdot CO > O$ 

eine sehr nahe Verwandtschaft ihrer Formen, auf welche schon vor langer Zeit Bodewig2) aufmerksam machte; die neuerdings durch Steinmetz i. Lab. d. Verf.'s vergenommene Bestimmung des spez. Gewichts der Maleinsäure = 1,609 und ihres Anhydrids = 1,509 gestattet nun, die Beziehungen dieser Körper durch Berechnung der topischen Parameter näher festzustellen; diese Werte betragen für die Säuren:

Bernsteinsäure:  $\chi: \psi: \omega = 3,443:5,940:5,097; \beta = 133°37'$ Maleïnsäure:  $\chi: \psi: \omega = 3,977:5,384:3,783; \beta = 117 7.$ 

Dagegen für die Anhydride:

Bernst.-Anhydrid:  $\chi: \psi: \omega = 3,711:6,242:2,873; \beta = 90^{\circ}$  $\chi: \psi: \omega = 3.814:5.952:2.854; \beta = 90.$ 

Die Imide können nicht verglichen werden, da dasjenige der Maleinsäure nicht existenzfähig ist, und da auch die Halogen- und Oxyderivate

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1901, 34, 298.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 1881, 5, 573.

502 P. Groth.

der beiden Säuren der Untersuchung nach dieser Richtung hin Schwierigkeiten in den Weg stellen, so veranlaßte der Verf. zur weiteren Prüfung vorliegender Frage die Untersuchung einer Anzahl homologer Verbindungen, von deren einfacheren nur eine unvollständige Bestimmung der Monomethylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) vorlag. Es wurden durch Stefl¹) untersucht: die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren und die asymmetrische, die Trimethylbernsteinsäure, die Tetramethylbernsteinsäure, die symmetrische Dimethyldiäthylbernsteinsäure, sowie eine Anzahl von ihren Anhydriden und Imiden, während Drugman²) die Untersuchung anderer zweibasischer Säuren, der Malonsäure, der Dimethyl- und Diäthylmalonsäure, der Glutarsäure, Dimethylglutarsäure u. a. ausführte.

Von allen diesen Säuren lassen die einander am nächsten stehenden, d. h. nur durch ein oder zwei Methylgruppen unterschiedenen, keinerlei nähere morphotropische Beziehungen erkennen; nur zwei einander ferner stehende, die trans-symmetrische Dimethylbernsteinsäure und die n-symmetrische Dimethyldiäthylbernsteinsäure lassen sich auf ähnliche Axenverhältnisse zurückführen, zeigen aber einen recht verschiedenen Krystallhabitus.

Geht man jedoch von den Säuren zu den Anhydriden über, so lehrt die Vergleichung der einander nächst stehenden Verbindungen, daß der Eintritt der  $CH_3$ -Gruppe eine nur in bestimmter Richtung stattfindende Änderung in der Krystallstruktur bewirkt hat.

Nach Stefl (l. c. 359 f.) sind die Elemente von

Bernsteinsäureanhydrid (rhomb.):  $a:b:c=0.5945:1:0,4603; \beta=90^{\circ}$  s-Dimethylbernsteins.-Anhydrid (mon.):  $a:b:c=0.5859:1:1,6044; \beta=93^{\circ}31'$ 

Die Substitution von H durch  $CH_3$  hat also außer der die Regel bildenden Erniedrigung der Symmetrie nur die c-Axe wesentlich geändert (wegen deren großen Verschiedenheit eignen sich in diesem Falle die topischen Parameter weniger gut zur Vergleichung)<sup>3</sup>).

Ähnliche Verhältnisse zeigen die Imide (l. c. 365 f.), nämlich:

Bernsteinsäureïmid (rhomb.): a:b:c=0.7888:1:1.3655;  $\beta=90^{\circ}$  s-Dimethylbernsteinsäureïmid(mon.): a:b:c=0.9089:1:1.3153;  $\beta=100-10\frac{1}{2}$ .

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 54, 343 f.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 53, 240 f.

<sup>3)</sup> S. 362 der zitierten Arbeit beschreibt Stefl Krystalle von \(hat{h}\)-symmetr. Dimethyldiäthylbernsteinsäureanhydrid, und S. 370 solche von dem entsprechenden Imid, welche auffallenderweise die gleiche Form zeigten. Nach dem von Stefl (S. 9 seiner chem. Dissert. d. techn. Hochsch. München 1914) angegebenen Verfahren entsteht aber, wie Stein metz neuerdings fand, nicht das Anhydrid, sondern das Imid (beide haben nahezu den gleichen Kohlenstoffgehalt, mit dessen Bestimmung sich Stefl bei seinem vermeintlichen Anhydrid begnügte, obgleich er für dasselbe die gleiche Krystallform und den gleichen Schmelzpunkt fand, wie für das Imid).

Hier ist also das Verhältnis b:c nahe konstant geblieben, und die Verwandtschaft läßt sich auch aus den topischen Parametern ersehen:

Bernsteinsäureïmid:  $\chi: \psi: \omega = 3,193:4,048:5,527; \ \beta = 90^{\circ}$  s-Dimethylverb.:  $\chi: \psi: \omega = 3,982:4,384:5,762; \ \beta = 100 \ 10\frac{1}{2}'.$ 

Größere Veränderungen bringt der Eintritt weiterer Methylgruppen hervor, aber die pseudorhombische Bipyramide {111}, { $\overline{1}$ 11} des Tetramethylbernsteinsäureïmids hat noch eine deutliche Verwandtschaft mit der Bipyramide des Bernsteinsäureïmids bewahrt, wie aus den topischen Parametern hervorgeht, sobald man die Werte  $\chi$  und  $\psi$  der Tetramethylverbindung vertauscht, alsdann wird

$$\chi: \psi: \omega = 3.415:5.425:7.063; \quad \beta = 92^{\circ}8'.$$

Man sieht hieraus, daß die Strukturdimensionen durch die Aufnahme von vier Methylgruppen in den Krystallbau nach der a-Axe nur wenig, nach der b- und c-Axe mehr, aber ungefähr in gleichem Verhältnisse zugenommen haben. Durch den nochmaligen Eintritt von vier Methylgruppen schreitet die Abnahme der Symmetrie noch weiter fort, denn Tetraäthylbernsteinsäure $\ddot{a}$ mid krystallisiert triklin, aber seine topischen Parameter:

$$\chi: \psi: \omega = 4,556:5,329:7,937$$

lassen immer noch eine gewisse Verwandtschaft mit den vorhergehenden Gliedern dieser homologen Reihe erkennen.

Was für die Homologen der Bernsteinsäure gilt, scheint auch bei denen der Maleïnsäure Geltung zu behalten, denn es wurde schon früher darauf hingewiesen<sup>1</sup>), daß das Anhydrid der Dimethylmaleïnsäure mit demjenigen der Maléïnsäure selbst Gleichheit der Symmetrie und Ähnlichkeit der Winkel in je einer der herrschenden prismatischen Zonen besitze. Eine noch größere Ähnlichkeit zeigt ersteres mit dem Anhydrid der s-Dimethylbernsteinsäure, sodaß hier ein Fall vorliegt, wie bei Dibenzyl und Stilben (S. 501):

$$CH_3 \cdot CH \cdot CO > O$$
 und  $CH_3 \cdot C \cdot CO > O$ .

Wie S. 502 erwähnt, liegen von einer Reihe anderer zweibasischer Säuren nunmehr neue Bestimmungen vor, nach denen ebenfalls die einander zunächst stehenden homologen keine nähere krystallochemische Verwandtschaft zeigen. Solche ist nach dem vorhergehenden zu erwarten bei den Anhydriden und Imiden, von denen aber nur diejenigen der Glutarsäure

<sup>4)</sup> Siehe P. Groth, Chem. Kryst. 3, 465. Ebenda S. 283 wurde auch auf die merkwürdige Ähnlichkeit der Krystallformen von Dibrommaleïnsäureïmid und Dibromsuccinimid, sowie S. 406 auf die krystallochemische Verwandtschaft von Citraconsäureanhydrid mit Maleïnsäure- und Itaconsäureanhydrid aufmerksam gemacht.

untersucht sind, zwischen denen Ähnlichkeit der Winkel je einer prismatischen Zone besteht, während sie in den Kohäsionsverhältnissen völlig voneinander abweichen. Die Untersuchungen homologer Verbindungen würden daher wohl keine näheren Beziehungen zwischen den Anhydriden einerseits und den Imiden andererseits, wohl aber solche zwischen den Gliedern je einer dieser beiden Reihen zu Tage fördern.

Bei den zweibasischen Säuren von der bisher besprochenen Art kommt eine ringförmige Bindung auch dadurch zustande, daß die Wasserstoffatome der beiden Carboxylgruppen durch ein zweiwertiges Metall vertreten werden. Um Beziehungen zwischen derartigen Salzen verwandter Säuren festzustellen, müßten wasserfreie Salze oder solche mit gleichem Wassergehalt verglichen werden, wozu das erforderliche Beobachtungsmaterial noch nicht vorliegt.

Da das Glykokoll sich tautomer als eine cyclische Verbindung verhält, so wäre es von Interesse, die krystallochemischen Beziehungen der Methylderivate der Aminoessigsäure bis zu dem unzweifelhaft cyclischen Betaïn zu untersuchen.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß auch unter den aliphatischen Körpern sich Reihen finden, welche ganz ähnliche Verhältnisse darbieten, wie die aromatischen, d. h. daß auch bei diesen eine vorhandene Ringbindung der Atome aus der Struktur des Moleküls in den Krystallbau übergehen kann, daß daher auch deren Untersuchung zur Erforschung des Zusammenhanges zwischen der chemischen Konstitution und der Krystallstruktur beitragen kann. In weit höherem Grade bieten außer den Benzolderivaten dafür das Material dar die aromatisch-heterocyclischen Verbindungen, in denen Kohlenstoff- und Stickstoffatome ringförmig verbunden sind und über welche zwar, viele krystallographische Einzelbestimmungen, aber noch keine systematischen Untersuchungen zusammenhängender Reihen von Substanzen existieren.

### XXX. Auszüge.

1. H. Stobbe (in Leipzig): Umwandlungen der Allo- und Isozimmtsäuren im Schmelzfluß und in krystalliner Form (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1911, 44, 2739—2754).

J. Meyer (in Breslau): Zur Kenntnis der Isomerie der drei Allozimmt-

säuren (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1911, 44, 2966-2970).

Die Frage nach dem Verhältnis der drei Zimmtsäuren vom Schmelzpunkt 68°, 58° und 42° wird durch die beiden Abhandlungen immer mehr in das Gebiet der Polymorphie verlegt. J. Meyer fand völlige Identität der Lösungen und Schmelzen. Die Erstarrungsprodukte der 42°- und 58°-Säure sind in erster Linie die 42°-Säure, jedoch nicht selten auch eine der beiden anderen Arten; auch Schmelzen der 68°-Säure können jede der drei Säuren liefern. Nach den ermittelten Löslichkeitskurven besitzt die 42°-Säure die größte, die 68°-Säure die geringste Löslichkeit, was ebenfalls in Übereinstimmung mit der Auffassung ist, daß drei polymorphe Modifikationen derselben cis-Zimmtsäure vorliegen.

H. Stobbe konnte durch Impfen Krystalle der 42°-Säure in die Allozimmtsäure (68°) und auch in die 58°-Säure langsam umwandeln, ebenso die 58°-Säure in die 68°-Säure. Darnach ist, entsprechend den obigen Löslichkeitsbestimmungen und der Lage der Schmelzpunkte, die 68°-Säure die stabilste Form. Bei der Umwandlung der beiden labilen Formen in die stabile wird Wärme frei. Ohne Impfung wandelt sich die 42°-Säure nur bei tiefen Temperaturen fast momentan in die 68°-Säure um, etwas langsamer auch die 58°-Säure. Die optisch identischen Schmelzen lieferten bei der Erstarrung, abhängig vom Impfkrystall, eine der drei Säuren, ohne Impfung vorwiegend die 42°-Säure, am seltensten die 68°-Säure. Bei der Schlußfolgerung wird jedoch der Allozimmtsäure noch eine Sonderstellung zugeteilt, während die 42°- und 58°-Säure als dimorphe Formen der Isozimmtsäure gelten.

2. G. Tammann (in Göttingen): Zur Molekulargewichtsbestimmung krystallisierter Stoffe (Berichte d. deutschen chem. Ges. 1911, 44, 3618-3628).

Die Erfahrung lehrt, daß bei jedem Stoff außer einer stabilen Krystallform noch mehrere zu ihr stets instabile Formen existieren; viel seltener sind die Stoffe, welche in zwei stabilen Formen zu krystallisieren vermögen und also im Zustandsdiagramm Umwandlungskurven aufweisen. Die bisherige Klassifikation in monotrope und enantiotrope Formen ist nicht ausreichend. Darum wird der Begriff der »Krystallgruppe« eingeführt.

Ein polymorpl.er Stoff ohne Umwandlungskurve im Zustandsdiagramm krystallisiert nur in Formen einer Krystallgruppe, in einer stabilen und einer Reihe

instabiler Formen. Ein Stoff mit einer solchen Kurve krystallisiert in zwei Krystallgruppen; jede dieser Gruppen besteht aus einer stabilen und einer Reihe instabiler Formen.

Bringt man nun auf statistischem Wege das Auftreten polymorpher Formen in Beziehung zur Assoziation im flüssigen Zustand, dann ergibt sich: Aus normalen Flüssigkeiten krystallisieren immer nur die Formen einer Krystallgruppe; aus assoziierten Flüssigkeiten dagegen scheiden sich häufig die Formen zweier

Krystallgruppen aus.

Es wird der Schluß gezogen, daß bei der Krystallisation normaler Flüssigkeiten sich das Molekulargewicht nicht ändert. Für die entstehenden Krystallarten, welche also einer Gruppe angehören, ist das Molekulargewicht der die verschiedenen Raumgitter besetzenden Moleküle mit jenem der Gasmoleküle identisch. Eine assoziierte Flüssigkeit dagegen besteht aus mindestens zwei Molekülarten mit großer Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung, sodaß also beim Erstarrungspunkt, wo Sättigung an der einen Molekülart vorliegt, das Gleichgewicht sich immer sofort einstellt. Der sich ausscheidende Krystall besteht im Gegensatz zur Flüssigkeit nur aus einer Molekülart; bei Anordnung nach verschiedenen Raumgittern entstehen die Formen der einen Krystallgruppe. Entsprechend der Zahl der Molekülarten in der Flüssigkeit sind weitere Krystallgruppen zu erwarten, welche jedoch nicht notwendig zur Beobachtung gelangen müssen. Die Formen zweier Krystallgruppen können nämlich nur zur Ausscheidung kommen, wenn bei kleinen Drucken die Flüssigkeit mit Molekülen größeren Volumens gesättigt ist. Was das Molekulargewicht der Krystallarten aus assoziierten Flüssigkeiten betrifft, so ist dessen Bestimmung auf die Frage nach dem Molekülzustand solcher Flüssigkeiten überhaupt zurückgeführt.

Ref.: B. Goßner.

3. E. Sommerfeldt (in Aachen): Zur Frage der Isomorphie von Kalium- und Natriumverbindungen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1911, 69, 47-51).

Als experimentelles Kriterium zur Ermittelung der Grenze der isomorphen Mischbarkeit dient der Nachweis auftretender Trübungen im Krystall mit Hilfe des Ultramikroskopes. Darnach vermag der Astrakanit das Kalisalz Leonit in geringen Mengen — bis zu einem Gehalt von 0.8%  $K_2SO_4$  — aufzunehmen. Auf Seiten des Leonit ist die Mischbarkeit größer; Trübung in den Krystallen ist erst zu beobachten, wenn ihr Gehalt an  $Na_2SO_4$  11.6% erreicht hat.

Ref.: B. Goßner.

4. W. A. Wahl (in Helsingfors): Beiträge zur Chemie der Meteoriten (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1911, 69, 52—96).

Was die chemischen Beziehungen der Meteoriten zu den irdischen Gesteinen betrifft, so enthalten die ersteren keine Elemente, welche nicht auch in der Erdkruste vorkämen. Dagegen ist die quantitative Verteilung der Elemente innerhalb der Meteoriten gänzlich verschieden von derjenigen innerhalb der irdischen Gesteine. 38% aller Meteoriten sind Eisenmeteorite; der größere Teil sind Steinmeteorite und zwar ganz vorwiegend Chondrite (90%), weniger Achondrite; die Chondrite bestehen hauptsächlich aus Mg- und Fe-Silikaten mit ganz wenig Nickeleisen. Die Mesosiderite und Pallasite machen nur einen ganz geringen Teil der insgesamt bis 1904 bekannt gewordenen 651 Meteoriten aus. Unter 14 wichtigeren Elementen dominirt das Eisen ganz bedeutend. Größere Mengen von Wasser fehlten in den Meteoritenmagmen, da Minerale mit Hydroxyl

unbekannt sind. Der Mineralbestand der Meteoriten ist nur mit jenem der basischen Ergußgesteine vergleichbar. Das Eisen findet sich vorwiegend in unoxydierter Form oder in seiner tiefsten Oxydationsstufe vor. Dies bedingt selbst Unterschiede bei verhältnismäßig ähnlichen Gesteinen, z. B. den irdischen Diabasen und den meteorischen »Eukriten«. Der Ca-arme Enstatitaugit beider ist in den Diabasen auch eisenärmer, weil die Anwesenheit von Eisenoxyd in letzteren die Bildung von Magnetit bedingt (erläutert durch den Vergleich zahlreicher vorliegender Analysen). Auch die olivinreichen Achondrite (Chassignit, Angrit, manche Diogenite, Amphoterite und Rhodite) erweisen sich durch das Zurücktreten des Magnetites weniger oxydiert als die irdischen Olivin- und Olivin-Pyroxengesteine. Die Meteoriten und ihre Minerale sind allgemein gegenüber irdischen Gesteinen durch einen geringeren Gehalt an Sauerstoff charakterisiert.

Innerhalb der Meteoriten selbst ist der Oxydationsgrad auch verschieden und für die mineralogische Zusammensetzung bestimmend. Die Siderophyre von Rittersgrün, Breitenbach und Steinbach enthalten neben Pyroxen und Eisen noch Tridymit; bei größerem Oxydationsgrad würden Eisen nnd Metasilikat die Zusammensetzung (Mesosiderit) ausmachen; bei noch reichlicherer Sauerstoffmenge würde Orthosilikatbildung eintreten mit einem Pallasit als Endglied. Eine ähnliche Beziehung besteht zwischen den wenig oxydierten »Enstatitchondriten« und den eigentlichen Chondriten.

Der Gehalt der Meteoriten an metallischem Eisen ist die Folge einer Gesetzmäßigkeit, weil bei der unzureichenden Sauerstoffmenge infolge der größeren Bildungswärme zunächst die Leichtmetalle sich oxydieren. Auch die Bildung des Oldhamits in Meteoriten ist eine Folge des geringen Oxydationsgrades, wahrscheinlich bedingt durch die große Bildungswärme von CaS gegenüber anderen Sulfiden. Von teilweise oxydierten Metallsilikatkombinationen können zu uns nur die bekannt gewordenen kosmischen Gesteine gelangen, nicht aber etwa solche mit freien Alkali- oder Erdalkalimetallen, welch letztere beim Eintritt in die Atmosphäre sofort verbrennen. Mit dieser Schlußfolgerung steht vielleicht die Tatsache im Zusammenhang, daß Meteorite entsprechend den Gesteinen der Granit-, Syenit-, Essexitreihe nicht existieren.

In struktureller Hinsicht wird die Tatsache hervorgehoben, daß bei den Meteoriten mannigfache Strukturformen häufig miteinander vergesellschaftet vorkommen, als Folge der vielfachen kosmischen Veränderungen, welche die meisten bekannt gewordenen Meteoriten erlitten haben. Die meisten Achondrite (Eukrit, Bustit, Ureilit, Angoit, Chassignit u. a.) sind ihrer grobkrystallinen Struktur 'nach wohl primäre Erstarrungsprodukte von Magmen; im Eukrit trat nachträglich noch Breccienbildung ein; die Howardite gelten als echte Tuffmassen, während die Amphoterite und Rhodite Tuffbrecciencharakter aufweisen. Vereinzelntes Auftreten von Chondrenresten deutet die Wirkung einer Thermometamorphose an. Die mannigfachen Strukturformen an chondritischen Meteoriten spiegeln die durchgemachten Veränderungen wieder. Es gibt ganz lockere chondrenarme Steine: andere Meteoriten bestehen fast nur aus lose verbundenen kugeligen Chondren. Diesen beiden wenig festen Arten stehen die »krystallinen Chondrite« gegenüber. Die Chondren selbst zeigen nach Bau und Mineralbestand zahlreiche Typen. Ihre Entstehung läßt sich allgemein durch Zerstäubung von Silikatschmelzfluß innerhalb einer heißen Atmosphäre und Krystallisation der so gebildeten Silikattropfen erklären. Die lockeren Chondrite haben dann als Bindemittel wenig fest zusammengebackene Tuffmassen. Bei den krystallinen Chondriten sind die ursprünglich lockeren Tuffmassen einer nachträglichen Hitzewir-

kung (Thermometamorphose und Sammelkrystallisation) ausgesetzt gewesen, welche die feinsten Staubmassen in kleine krystalline Krystallkörner umlagerte. Den eigentlichen Krystallisationsprodukten von Schmelzflüssen, welche den irdischen Tiefengesteinen an die Seite zu stellen sind, stehen also im Bereich der Meteoriten die Chondrite als echte Tuffbildungen gegenüber. Das uns bekannt gewordene Endprodukt kann aber noch mannigfache Stufen der Veränderung durchgemacht haben, welche sich in der Struktur widerspiegeln.

Ref.: B. Goßner.

5. E. Dittler (in Wien): Beitrag zur Thermochemie der Silikate (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1911, 69, 273—304).

Hinsichtlich der Schmelzpunkte von Silikaten, insbesondere der Feldspate bestehen bekanntlich noch mannigfache Differenzen zwischen den Beobachtungen von verschiedenen Autoren. Die vorliegende Abhandlung soll der Aufklärung in dieser Hinsicht dienen, was eine Diskussion der verschiedenen Methoden erfordert. Eine thermische Methode ist insbesondere nur in Verbindung mit einer optischen Kontrolle zu verwenden. Den Versuchen wurden wieder natürliche Mineralien, keine synthetischen Produkte zugrunde gelegt. Die neuerdings bestimmten Schmelzintervalle beziehen sich auf Diopsid, Adular, Oligoklas, Labrador, Anorthit und einige entsprechende künstliche Produkte.

Die sich ergebenden Schlußfolgerungen sind: Bei der thermischen Analyse der Silikate kommt der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung und der Korngröße des Pulvers eine große Bedeutung zu. Veränderte Bedingungen können recht verschiedene Temperaturen ergeben. Das Erhitzungsmikroskop soll den Übergang in den amorphen Zustand — bei Silikaten oft mit großem Zähigkeitsgrade — und damit den Schmelzpunkt am schärfsten festzulegen gestatten. Die geringe Wärmetönung bei der Schmelzung soll zum großen Teil durch die geringe Schmelzgeschwindigkeit infolge der zuerst auftretenden großen Viskosität verursacht sein.

Als angenäherte obere Ausscheidungstemperaturen wurden bestimmt:

Diopsid (kühstlich)	1290-1250°
Labrador (künstlich)	4230°(?)
Labrador (Kiew)	1200-1160°
Anorthit (künstlich)	1310°(?)
Anorthit (Pizmeda)	1200° (?)

Ref.: B. Goßner.

6. P. Lebedew (in St. Petersburg): Schmelzversuche an einigen Bisilikaten (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1911, 70, 301—324).

Im System  $MgSiO_3$ — $MnSiO_3$  existieren zwei Reihen von Mischkrystallen, eine rhombische und eine trikline. Erstere schließt sich an den Enstatit, letztere an das trikline Mn-Metasilikat an. In anderen Systemen, z. B. bei  $MnSiO_3$ — $BaSiO_3$  liefern Gemische vorwiegend Gläser, im Gegensatz zu den reinen Silikaten; gemischte Silikatschmelzen neigen also stärker zur Glasbildung als die einfachen Komponenten.

7. E. S. Shepherd, G. A. Rankin und F. E. Wright (in Washington): Vorläufiger Bericht über das ternäre System  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . Eine

Untersuchung über die Konstitution der Portlandzementklinker (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1911, 71, 1-64. — Journ. Industrial and Engineering Chemistry, 3, 1911, 211—227).

Mit Rücksicht auf etwaige Beziehungen zu mineralogischen Fragen sind aus der Abhandlung folgende neue Ergebnisse hervorzuheben: Ein Tricalciumsilikat  $3~CaO.SiO_2$  kann aus der Schmelze der beiden Komponenten allein nicht erhalten werden, wohl aber bei Gegenwart von  $Al_2O_3$ . Bei der Darstellung des ternären Systems im Dreiecksdiagramm erhält das Entstehungsgebiet ein kleines Teildreieck, dessen Ecken der Zusammensetzung  $65\%~CaO-35\%~SiO_2$ ,  $80\%~CaO-20\%~SiO_2$ ,  $65~CaO-45~Al_2O_3-20\%~SiO_2$  entsprechen. Das Tricalciumsilikat ist neben dem Orthosilikat ein wesentlicher Bestandteil der Zementklinker. Ferner wurde neuerdings in dem ternären System künstlicher Anorthit und aus mehr basischen Schmelzen ein krystallisiertes Produkt von der Zusammensetzung  $2~CaO.Al_2O_3.SiO_2$  erhalten.

8. R. J. Meyer (in Berlin): Der Nachweis und die Bestimmung des Thoriums mit Jodsäure (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1911, 71, 65—69; Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch., 1911, 279).

Thorium und Skandium können mit Hilfe von Jodsäure getrennt werden. Orthit vom Impilaks, Finnland, in frischem (I.) und verwittertem (II.) Zustand ergab folgende Resultate:

	I.	II.
Ceriterden	16,45%	16,80%
$Sc_2O_3$	0,80	1,00
$ThO_2$	1,32	1,10
Die Dichte von	I. ist 3.20, jene	von II. 2,84.

Ref.: B. Goßner.

9. J. H. Vogt (in Kristiania): Über Labradoritnorit mit porphyrischen Labradoritkrystallen, ein Beitrag zur Kenntnis des »gabbroidalen Eutektikums« (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 4911, 71, 438—449).

Es wird für den Labradoritnorit von Napp, Insel Flakstadö, Lofoten nachzuweisen versucht, daß seine Struktur erkennen läßt, daß seine Verfestigung unter dem Einfluß einfacher, für gemischte Schmelzen geltender Krystallisationsgesetze erfolgt ist.

Von den drei folgenden vorauszuschickenden Analysen bezieht sich I. auf die porphyrischen Labradoritkrystalle, II. auf den Labradorit der Grundmasse, III. auf die Zusammensetzung der Grundmasse.

	I.	II.	111.
$SiO_2$	52,99	55,30	47,75
$Al_2O_3$	29,84	28,29	18,71
CaO	12,26	10,45	9,47
$Na_2O$	3,90	4,95	2,70
$K_2O$	1,01	4,04	4,20
$TiO_2$			1,74
$Fe_2O_3$	_		6,08
FeO			7,44
MgO	_	dathetere	5,32
$P_2O_5$		-	0,05

Der porphyrische Labradorit macht 23% des Gesteines aus. Für die Zusammensetzung der Grundmasse berechnen sich 81,88% Plagioklas, 9% Titano-

magnetit, 13% Hypersthen, 13% Diallag, 3% Biotit, 0,12% Apatit.

Aus der Struktur wird nun folgender Verlauf der Krystallisation gefolgert: Zuerst Ausscheidung des porphyrischen Plagioklas, dann eine solche von Plagioklas + Magnetit und schließlich eine Grundmasse von Plagioklas + Magnetit + Hypersthen + Diallag in eutektischer Erstarrung. Vom Standpunkt der Phasenregel aus läßt sich das ursprüngliche Magma — ohne Berücksichtigung der geringen Mengen Biotit und Apatit — als System dreier Stoffe, 72,8% Plagioklas, 6,5% Magnetit und 20,7% Pyroxen, auffassen. Dessen Erstarrung kann im Dreiecksdiagramm in einfacher Weise dargestellt werden, wobei sich leicht nahe Übereinstimmung zwischen der theoretischen Veranschaulichung und der obigen Deutung des Verlaufes der Verfestigung erzielen läßt. Infolge veränderten Gleichgewichtes ist der Plagioklas der Grundmasse saurer als der porphyrische.

10. W. Biltz und E. Marcus (in Clausthal): Über Ammonium-Carnallit (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1911, 71, 166-181).

Für die isomorphen Beziehungen zwischen K- und  $NH_4$ -Salzen ergibt sich aus der vorliegenden Abhandlung folgendes: Nach der Löslichkeitskurve des Salzpaares  $KCl-NH_4Cl$  bei 25° vermag Chlorkalium bis zu etwa 20 Mol. %  $NH_4Cl$ , umgekehrt Ammoniumchlorid bis etwa 2 Mol. % KCl in isomorpher Mischung aufzunehmen. Im System Kaliumchlorcarnallit-Ammoniumchlorcarnallit existieren auf Grund des Löslichkeitsdiagrammes für 25° drei Arten von Mischkrystallen, solche vom Typus des Kaliumsalzes, welche bis zu 45 Mol. % des  $NH_4$ -Salzes aufnehmen, dann solche vom Typus des  $NH_4$ -Salzes mit 400—27 Mol. % Ammoniumcarnallit. Dazwischen liegt eine dritte, monokline (?) Krystallart mit 45—27 Mol. %  $NH_4$ -Salz. Es liegt also ein neues Beispiel einer isotrimorphen Mischungsreihe vor.

11. V. M. Goldschmidt (in Kristiania): Die Gesetze der Mineralassoziation vom Standpunkt der Phasenregel (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1911, 71, 313—322).

Für die Gesetze der Mineralbildung wendet Verf. eine spezielle Form der Phasenregel an. Dieser > mineralogischen Phasenregel « wird folgende Fassung gegeben: Die maximale Zahl n der festen Mineralien, die gleichzeitig nebeneinander stabil existieren können, ist gleich der Anzahl n der Einzelkomponenten, die in den Mineralien enthalten sind. Nur bei bestimmten singulären Temperaturen oder bei einem bestimmten Druck können n+4 Mineralien koexistieren. Betreffs der Wahl der Komponenten wird darauf hingewiesen, daß deren Zahl auf verschiedene Art angenommen werden kann; der richtige Wert ist der minimale.

Die Anwendung erfolgt auf folgende Systeme: n=2. Beispiel: System  $SiO_2-Al_2O_3$ . Die möglichen Kombinationen sind Tonerdesilikat-Kieselsäure und Tonerdesilikat-Korund.

Beispiel:  $CaSiO_3 + MgSiO_3 = CaMgSiO_3$ . Man findet in der Natur Wollastonit neben Diopsid und Enstatit neben Diopsid, jedoch niemals die Kombination aller drei Mineralien und auch nicht die Kombination Wollastonit-Enstatit, weil der Umwandlungspunkt über dem Schmelzpunkt zu suchen ist.

Beispiel: Nephelin + 2 Quarz = Albit.

Auch hier können nur bei einem Umwandlungspunkt alle drei Mineralien nebeneinander auftreten; doch liegt dieser über dem Schmelzpunkt. Insbesondere findet man niemals die Kombination Nephelin-Quarz. Auch wenn zwei Komponenten verschiedene Doppelverbindungen liefern, können nur zwei Mineralien nebeneinander stabil sein.

- n=3. Ein wichtiges Beispiel dieser Art bietet das System  $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ . Die Zahl der möglichen Mineralien ist 10; gleichzeitig nebeneinander sind jedoch nur 3 möglich. In Gesteinen wurden beispielsweise folgende Kombinationen beobachtet: Forsterit-Spinell-Periklas (Mt. Somma); Korund-Spinell-Cordierit (Korundhornfelse); Andalusit-Quarz-Cordierit (Andalusithornfelse); Enstatit-Quarz-Cordierit (Cordierithornfelse).
- n=4. Ein wichtiges Beispiel dieser Art ist das System: CaO, MgO,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  mit 45 möglichen Mineralien. Die maximale Zahl der koexistierenden Mineralien ist 4, in Grenzfällen 3. Beispiele hierfür bieten die Kontaktgesteine im Kristianiagebiet; einzelne Kombinationen sind:

Anorthit, Andalusit, Cordierit, Quarz.

Ein zunehmender Kalkgehalt führt zum Grenzfall:

Anorthit, Cordierit, Quarz.

Bei höherem Gehalt an Kalk bildet sich auf Kosten des Cordierit das Mineral Enstatit und es ergibt sich die Paragenese:

Anorthit, Enstatit, Cordierit, Quarz;

im Grenzfall wird der Cordierit verschwinden. Steigender Ca-Gehalt liefert aus Enstatit Diopsid und wir haben den Fall:

Anorthit, Diopsid, Enstatit, Quarz.

Insgesamt konnten 10 Klassen von Hornfelsen mit wechselnden Kalkmengen im ursprünglichen Tonschiefer festgestellt werden.

Ref.: B. Goßner.

12. M. Chikasnigé (in Kyoto): Metallographische und photochemische Untersuchungen über das System Schwefel und Tellur (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1911, 72, 109-118).

Auf Grund von Schmelzversuchen wurde das Zustandsdiagramm des Systemes S—Te abgeleitet. Daraus ist zu entnehmen, daß die beiden Elemente keine Verbindung eingehen. Vielmehr bilden sich Mischkrystalle in begrenztem Maß. Der gesättigte Mischkrystall auf Seiten des Tellurs enthält 2% S. Der monokline  $\beta$ -Schwefel nimmt ebenfalls nur 2% Te auf; bei tiefer Temperatur oder durch Belichtung erfolgt Umwandlung in den rhombischen  $\alpha$ -Schwefel, welcher noch weniger Te aufnimmt.

13. E. Baur (in Braunschweig) und F. Becke (in Wien): Über hydrothermale Silikate (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1911, 72, 119—161).

Auf hydrothermalem Wege konnte nicht bloß eine Anzahl gesteinsbildender Mineralien synthetisch hergestellt, sondern auch zum Teil in den Existenzbedingungen festgelegt werden. Die amorphen Bestandteile wurden mit Wasser in einem Stahlzylinder auf 300—500° erhitzt; nach einiger Zeit hatten sich Silikate in Kryställchen gebildet, welche durch die optische Charakteristik fest-

gelegt wurden. Auf diese Weise gelang die Darstellung von Quarz, Orthoklas, Albit, Oligoklas, Kaliumfaujasit, Analcim, Kaliumnephelinhydrat, Andalusit, Pyrophyllit, Muskovit, Desmin, Gyrolith, Natriumpektolith, Kaliumpektolith. Doch ist die Identifizierung der Produkte nicht immer ganz sicher. Pektolith wurde insbesondere immer bei den vergeblichen Versuchen zur Darstellung weiterer Kalktonerdesilikate erhalten. Auch Leucit scheint unter hydrothermalen Bedingungen nicht beständig zu sein.

14. W. Biltz und E. Marcus (in Clausthal): Über die Verbreitung von borsauren Salzen in den Kalisalzlagerstätten (Zeitschr. f. anorg. Chemie 4911, 72, 302—312).

Von den selteneren Elementen auf den Kalilagern ist die Borsäure hinsichtlich ihrer Verteilung noch nicht speziell untersucht. Wenn man von größeren Boracitknollen absieht, so führen Boracit in feiner Verteilung die älteren, deszendenten Kalisalze, während die posthumen borfrei sind. Auch der Salzton enthält Bor. Innerhalb der borführenden Schichten ist die Verteilung regellos.

Ref.: B. Goßner.

15. G. Tammann (in Göttingen): Die Stabilitätsbedingungen der beiden Krystallarten des Phenols (Zeitschr. f. phys. Chemie 1944, 75, 75—80).

Phenol besitzt zwei Modifikationen mit erheblichem Dichteunterschied; doch ist bei gewöhnlichem Druck ein Umwandlungspunkt nicht zu ermitteln. Dieses Verhalten läßt sich mit Hilfe der Umwandlungskurve aufklären und wirft zugleich einiges Licht auf die Beziehungen der beiden Kohlenstoffmodifikationen.

Auf der Umwandlungskurve wird etwa von 10° abwärts die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein, sodaß selbst bei starker Druckänderung keine größere Verschiebung eintritt. Man verliert also nach tieferen Temperaturen hin gewissermaßen die Indizien für die Existenz einer Umwandlungskurve. Bei —80° kann man den Druck auf dem Phenol II bis auf 1 kg erniedrigen, ohne daß Umwandlung in Phenol I eintritt; umgekehrt kann man bei derselben Temperatur den Druck auf dem weniger dichten Phenol I bis auf etwa 3000 kg steigern, ohne daß Umwandlung in Phenol II erfolgt. Zur Realisierung von Phenol II verfährt man also auf folgende Weise: Man wandelt I in II um bei 15° durch Drucksteigerung auf 3000 kg — etwas mehr als der Gleichgewichtsdruck der spontanen Umwandlung von 1800—2400 kg; nach Abkühlung auf — 80° kann man dann den Druck bis auf 1 kg erniedrigen.

Beim Kohlenstoff wird die spontane Umwandlung erst bei etwa 1000° merklich. Der eigentliche Umwandlungspunkt muß erheblich tiefer liegen; nur verdeckt hier das geringe Umwandlungsvermögen die wahren Verhältnisse.

Ref.: B. Goßner.

16. H. Freundlich (in Leipzig): Über die Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch den Zusatz von Fremdstoffen (Zeitschr. f. phys. Chemie 1911, 75, 245—256).

Die Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz erfolgt nach der Gleichung

$$G_0 - G = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \cdot$$

Dabei ist  $G_o$  die K.-G. der reinen Schmelze, G die der verunreinigten, c die Konzentration, k und n Konstante.  $\frac{1}{n}$  liegt meist zwischen 0,2 und 0,7. Es ist dies dieselbe Gleichung, welche früher v. Pickardt ableitete; nur war dabei speziell n=0,5.

Der oberen Gleichung genügen nicht nur die früheren Versuche von v. Pickardt, Padoa und Galeati, sondern auch neuere des Verf., z. B. mit Benzophenon, verunreinigt durch Dibenzil, Triphenylmethan, Lepiden, mit Diphenylamin, verunreinigt mit Dibenzil, Benzophenon, Triphenylmethan.

Der Vorgang der verminderten K.-G. läßt sich erklären. An der Grenze Krystall-Schmelze herrscht ein charakteristisches Dichtegefälle, von welchem die Zahl der anlagerungsfähigen Keime und damit die K.-G. abhängt. Durch die Adsorption gelöster Fremdstoffe wird dieses Gefälle an der Grenze gestört, die K.-G. also vermindert. Die obige Gleichung ergibt sich dann aus der Vorstellung, daß die Verminderung proportional der adsorbierten Menge erfolgt.

Ref.: B. Goßner.

17. N. N. Nagornow (in St. Petersburg): Isomorphe Gemische der p-Dihaloidbenzolderivate (Zeitschr. f. phys. Chemie 1911, 75, 576—584).

Auf Grund der ermittelten Schmelzkurven bilden kontinuierliche Reihen von Mischkrystallen die Stoffpaare  $C_6H_4Cl_2$ — $C_6H_4Cl_J$ ,  $C_6H_4Br_2$ — $C_6H_4Br_J$ ,  $C_6H_4Br_J$ — $C_6H_4J_2$ , während bei den Systemen  $C_6H_4Cl_2$ — $C_6H_4J_2$ ,  $C_6H_4Cl_J$ — $C_6H_4J_2$  und  $C_6H_4Br_2$ — $C_6H_4J_2$  die Mischbarkeit begrenzt ist.

Ref.: B. Goßner.

18. D. Vorländer und M. E. Huth (in Halle): Über den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Krystalle (Zeitschr. f. phys. Chemie 1911, 75, 641—650).

Für den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Krystalle werden folgende Gesetzmäßigkeiten aufgestellt: Die bisher untersuchten flüssigen Krystalle sind optisch einaxig. Pleochroismus, Oberflächenfarbe und Farbenschiller treten nur an zirkular-polarisierenden Substanzen auf. Alle pleochroitischen und oberflächenfarbigen flüssigen Krystalle haben optisch negativen, alle anderen flüssigen Krystalle optisch positiven Charakter.

Ref.: B. Goßner.

19. R. Marc (in Jena): Über die Adsorption an Krystallen. 5. Mitteilung: Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen (Zeitschr. f. phys. Chemie 4911, 75, 710—732).

Es wird zunächst nachzuweisen versucht, daß die Anfärbung von Krystallen ein Adsorptionsvorgang sei. Zu diesem Zwecke wird eine abgewogene Menge des Krystallpulvers (z. B. Harnsäure, gefällte Karbonate und Sulfate der Erdalkalien) mit einer bestimmten Menge Farbstofflösung geschüttelt (Methylenblau, Methylviolett, Chinolingelb usw.). Die Verteilung des Farbstoffes zwischen Krystall

und Lösung erfolgte nach dem Exponentialgesetz  $a=kl^n$  und tatsächlich ist die Anfärbung von Krystallen ein Adsorptionsvorgang. Die an einer bestimmten Oberfläche adsorbierte Menge a erreicht jedoch schließlich eine bestimmte Grenze; ein mit seiner Lösung im Gleichgewicht befindlicher Krystall vermag nur eine ganz bestimmte Menge Farbstoff maximal anzulagern; es wird eine Sättigungsgrenze erreicht, über welche hinaus eine weitere Adsorption nicht stattfindet.

Die Vermutung, daß krystallographisch gleiche Flächen verschiedener Stoffe qualitativ gleiches Verhalten zeigen, d. h. alle Stoffe in gleicher Reihenfolge adsorbieren, daß also die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Stoffe adsorbiert werden, eine Funktion nicht der stofflichen Natur des Adsorbens, sondern der krystallographischen Natur der adsorbierenden Fläche sei, gilt ebenfalls als bestätigt durch die Versuche.

Ref.: B. Goßner.

20. G. Tammann (in Göttingen): Das Zustandsdiagramm des Jodsilbers (Zeitschr. f. phys. Chemie 1911, 75, 733—762).

Das Zustandsdiagramm des krystallisierten Jodsilbers ist erst für ein begrenztes Temperaturdruckgebiet festgelegt; die neuen Versuche erstrecken sich auf einen Temperaturbereich von 140° bis — 180° und auf Drucke von 0—3500 kg. Danach besitzt das Jodsilber drei verschiedene Modifikationen I (hexagonal), II (kubisch) und III (krystallographisch nicht näher bekannt).

Die Volumenänderungen bei den verschiedenen möglichen Umwandlungen sind: — 0,010 ccm für I in II, — 0,0205 ccm für I in III und etwa 0,012 ccm

für die Umwandlung II in III pro 4 g Substanz.

Die drei Umwandlungskurven schneiden sich in einem Tripelpunkt mit den Koordinaten 100° und 2940 kg Druck. Die Kurve I—III zeigt mit steigendem Druck ein sehr schnelles Abfallen der Umwandlungstemperatur mit Rücksicht auf die sehr große Volumenänderung; bei II—III steigt die Umwandlungstemperatur langsam mit dem Druck.

Die dritte Form läßt sich hiernach erst bei Drucken über 3000 kg erhalten. Bei der Temperatur der flüssigen Luft kann sie bei ziemlich bedeutender

Druckentlastung ohne Umwandlung weiter existieren.

Bei der Umwandlung I in III zeigten sich abnorme Geschwindigkeitsverhältnisse. Diese Umwandlungsgeschwindigkeit ist nämlich in der Nähe der eigentlichen Gleichgewichtskurve gering und nimmt einen maximalen Wert erst mit der Drucksteigerung an; zur vollständigen Umwandlung ist eine erhebliche Druckänderung nötig. Diese Erscheinung wird mit dem Molekularzustand des Jodsilbers in Beziehung gesetzt und soll zugleich die Berechtigung der Übertragung molekularer Anschauungen auf den Krystallzustand dartun. Es wird nämlich angenommen, daß die drei Jodsilberformen aus je drei verschiedenen Molekülarten aufgebaut sind. Die Form I insbesondere soll einen Mischkrystall von Molekülen I und II, die Form III einen solchen von III und II darstellen. Das innere Gleichgewicht ist von Druck und Temperatur abhängig. Bei der Umwandlung würde also zuerst eine Reihe von Mischkrystallen durchlaufen, bis bei hinreichendem Druck die Geschwindigkeit entsprechend steigt.

Auch der negative Ausdehnungskoeffizient wird durch diese Auffassung zu erklären versucht; im Jodsilber I wird durch Temperatursteigerung die Zahl der dichteren Moleküle II vermehrt.

Ref.: B. Goßner.

21. N. N. Nagornow, S. F. Žemčužny und N. S. Kurnakow (in St. Peersburg): Fließdruck isomorpher Gemische der p-Dihaloidbenzolderivate Zeitschr. f. phys. Chemie 1911, 76, 244—250).

Der Fließdruck der Mischkrystallreihen der Stoffpaare  $p=C_6H_4Cl_2-C_6H_4ClBr$ ,  $p=C_6H_4ClBr-C_6H_4Br_2$ ,  $p=C_6H_4Br_2-C_6H_4Br_3$ ,  $p=C_6H_4Br_3$ ,  $p=C_6H_4Br_3$  andert sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung. Die graphische Darstellung der Fließdrucke in Abhängigkeit

von der Zusammensetzung der Krystalle liefert Kurven, ähnlich jenen der Schmelzpunkte, in den meisten untersuchten Fällen den Typus mit einem Maximum des Fließdruckes.

Ref.: B. Goßner.

## 22. A. Smits (in Amsterdam): Eine neue Theorie der Erscheinung Allotropie (Zeitschr. f. phys. Chemie 1911, 76, 421-444).

Aus der Erscheinung der Tautomerie, aus dem vielfachen Vorkommen von Assoziation wird die Vermutung gefolgert, daß in der Regel eine homogene Phase eines Stoffes aus verschiedenen Molekelarten besteht, und daß insbesondere beim Schmelzen und Sieden mehrere Moleküle am Gleichgewicht sich beteiligen. Daß ein solcher Stoff wie ein unäres System vom Standpunkt der Phasenlehre aus sich verhält, erklärt sich daraus, daß die Gleichgewichtseinstellung in der homogenen Phase hinreichend rasch erfolgt.

Verschiedene Beobachtungen deuten nun darauf hin, daß auch die polymorphen Modifikationen einen solchen zusammengesetzten Charakter besitzen. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich nur durch die Verschiedenheit des Gleichgewichtes zwischen den einzelnen Molekelarten. Auch hier erweist sich jede Phase nach außen hin unär. Eine polymorphe Umwandlung würde als eine Entmischung im krystallisierten Zustand sich erweisen.

Als Beweis für die zusammengesetzte Natur werden insbesondere Beobachtungen über Schmelzerscheinungen der verschiedenen Modifikationen herangezogen. Liegt den zwei Modifikationen eines Stoffes ein solches pseudobinäres System zugrunde, dann sind außer den beiden eigentlichen Schmelzpunkten noch eine Anzahl von Schmelzpunkten zu erwarten, wenn es gelingt, das Gleichgewicht für eine bestimmte Temperatur durch rasche Erhitzung ohne Änderung zum Schmelzen zu bringen. Man erhält so nach und nach eine Reihe von Schmelzpunkten, bzw. Erstarrungspunkten. Ein Beispiel hierfür bietet die von Soch in dieser Richtung untersuchte Benzylorthokarbonsäure. Auch für den rhombischen Schwefel wurde der Schmelzpunkt verschieden gefunden, je nach der vorher innegehabten Ausgangstemperatur. Beim gelben Quecksilberjodid deuten bestimmte Farbenänderungen beim raschen Abkühlen von verschiedenen Temperaturen — natürlich innerhalb seines Existenzgebietes — auf die Zweiphasigkeit hin.

Enantiotropie und Monotropie unterscheiden sich dann ferner durch die Lage der Entmischungstemperatur gegenüber dem stabilen unären Schmelzpunkte. Bei der ersteren liegt diese Temperatur unterhalb, bei der letzteren oberhalb desselben.

Ref.: B. Goßner.

## 23. R. Marc und A. Ritzel (in Jena): Über die Faktoren, die den Krystallhabitus bedingen (Zeitschr. f. phys. Chemie 1911, 76, 584—590).

Für den endgiltigen Habitus, welchen ein Krystall in einer Lösung annimmt, sind folgende Faktoren bestimmend: Unter dem Einfluß der Oberflächenspannung strebt nach Curie der Krystall derjenigen Form zu, bei welcher die Oberflächenenergie ein Minimum wird. Dagegen ist die Löslichkeit für verschiedene Flächen eine verschiedene; der Krystall ist deswegen bestrebt, die löslicheren Flächen zugunsten der weniger löslichen zum verschwinden zu bringen. Zwei Kräfte wirken also bei der Habitusbildung einander entgegen; das Endergebnis ist natürlich ein ganz bestimmter Gleichgewichtszustand.

Ref.: B. Goßner.

24. A. Smits und H. L. de Leeuw (in Amsterdam): Experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie der Erscheinung Allotropie (Zeitschr. f. phys. Chemie 1911, 77, 367—379).

Der zusammengesetzte Charakter der verschiedenen Phasen eines Stoffes tritt zu Tage, wenn man die Temperatur so rasch ändert, daß das innere Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann; dabei wird dann schließlich nicht der unäre stabile Schmelzpunkt erreicht, sondern eben der dem verzögerten Gleichgewicht entsprechende.

Weißer Phosphor weist, je nach der vorherigen Erhitzungstemperatur, verschiedene Schmelz- und Erstarrungstemperaturen auf; die höchste erreichte Erstarrungstemperatur war 46°. Weißer Phosphor verhält sich also in seiner Schmelzerscheinung wie ein zusammengesetztes, binäres System. Quecksilber dagegen verhält sich immer unär. Der Phosphor gilt hiernach als besonders guter Beweis für die neue Theorie.

25. H. Pick (in Breslau): Die innere Reibung krystallinisch-flüssiger Gemische von p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol (Zeitschr. f. phys. Chemie 1914, 77, 577—590).

Die spezifische Reibung  $\eta$  von reinem krystallinisch-flüssigem Azoxyanisol beträgt 132 (extrapoliert), jene von Azoxyphenetol 90; die Werte für die Gemische liegen dazwischen. Die Versuchstemperatur war 136°.

Ref.: B. Goßner.

26. M. Le Blanc und W. Schmandt (in Leipzig): Über die Krystallisation und Auflösung in wässeriger Lösung (Zeitschr. f. phys. Chemie 1911, 77, 614-638).

Die angestellten Versuche beziehen sich auf Kaliumsulfat, Kaliumbichromat und Natriumchlorat. An einem Krystall und für verschiedene Temperaturen wurde in bestimmten Zeitabschnitten durch Wägung die Gewichtszu- oder -abnahme ermittelt.

Aus den Versuchen mit den beiden Kaliumsalzen ergibt sich in Übereinstimmung mit R. Marc, daß der Krystallisationsvorgang nicht durch die Diffusion geregelt wird und daß Krystallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit verschieden sind. Letztere charakterisiert sich vorwiegend als Diffusionsvorgang, indem für sie allein eine eigentliche Konstante sich ergab. Hinsichtlich der Löslichkeit verschiedener Krystallflächen kann eine definitive Entscheidung noch nicht getroffen werden.

Ref.: B. Goßner.

27. W. Beinders (in Delft): Studien über die Photohaloide III. Die Absorption von Farbstoffen, Eiweißkörpern und anderen organischen Verbindungen in krystallisiertem Silberchlorid (Zeitschr. f. phys. Chemie 4944, 77, 677—699).

Vom krystallographischen Standpunkte aus ist von Interesse, daß AgCl-Krystalle bei ihrer Bildung aus ammoniakalischer Lösung außer kolloidem Silber und Gold noch zahlreiche andere Stoffe aufzunehmen vermögen. Prachtvoll gefärbte Oktaëder erhält man besonders mit Erythrosin und Rose Bengale; in anderen Fällen tritt Trübung oder Dendritenbildung ein.

Ref.: B. Goßner.

28. R. Beder (in Heidelberg): Krystallform des Kupfersalzes des 1-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidons  $(C_4H_6O_2N_3)_2Cu$ .  $2H_2O$  (Journ. f. prakt. Chemie 1911, 84, 288). Dargestellt von E. Muckermann.

Monoklin (?) a:b:c=4,23:4:0,85;  $\beta=404^{\circ}39'$ .

Die dunkelblauen Krystalle sind kurze Prismen der Kombination (110), {011}, {100}. Die Flächen sind durchweg stark gestreift und erlauben nur ungenaue Messungen.

Berechnet:  $a: m = (100): (110) = 51^{\circ}46'$   $q: q = (011): (0\overline{1}1)$  m: q = (110): (011)  $m: q = (110): (01\overline{1})$ Beobachtet:  $51^{\circ}10' (\pm 2^{\circ}10') (\pm 2^{\circ}10')$ \*80 51 ( $\pm 2$  12)

\*53 15 ( $\pm 4$  15)  $m: q = (110): (01\overline{1})$ \*66 5 ( $\pm 4$  23)

Spaltbarkeit nach {010} deutlich, nach {110} und {011} undeutlich. Doppelbrechung stark, positiv.

Pleochroismus stark, blauviolett-hellgelbgrünlich.

Ref.: B. Goßner.

29. K. Endell (in Berlin-Charlottenburg): Über die Mikrostruktur einiger Krystallglasuren (Sprechsaal f. Keramik 1911, Nr. 1).

Titanoxyd und Zinkoyd enthaltende Krystallglasuren der Kgl. Porzellan-Manufaktur Berlin werden petrographisch untersucht, die krystallinen Ausscheidungen photographiert und als Rutil und Zinksilikat (Luminiszenz unter dem Einfluß von Röntgen- und Radiumstrahlen) identifiziert. (Autorreferat.)

30. K. Endell (in Berlin-Charlottenburg): Über selbstleuchtende Farben und Glasuren (Sprechsaal f. Keramik 1911, Nr. 43).

Wolframate, Molybdate und Vanadinate der Metalle Zink, Barium, Kalzium und Kalium wurden bei Temperaturen von  $800^{\circ}$ — $4800^{\circ}$  C durch Zusammenschmelzen synthetisch hergestellt und auf ihre Leuchtfähigkeit unter der Einwirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen geprüft. Besonders stark leuchten Zink- und Kalziumwolframat. Kalziumwolframat wurde zusammen mit 0,35 mg Thorium (A+B+C) in geeignetem Bleifluß auf Porzellan bei etwa  $800^{\circ}$  aufgeschmolzen. Dadurch wurde eine ohne äußere Energiezufuhr leuchtende Glasur bzw. Farbe geschaffen, was bisher nicht möglich war, da die gewöhnlichen photoluminiszierenden Leuchtfarben, Zinksulfid und Erdalkalisulfide beim Erhitzen in einer Bleiglasur zerstört werden. (Autorreferat.)

31. G. Rühle (in Freiburg): Über die Verwitterung von Gneiß (Dissertation, Freiburg 1911, 1-39).

Ein Gneiß aus der Umgegend von Freiburg i. Br. wird im frischen und verwitterten Zustande untersucht. Bei der Verwitterung entsteht zuerst ein alkaliärmeres bis alkalifreies Tonerdesilikat, das durch konzentrierte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Mit fortschreitender Verwitterung werden diese Silikate erst in Schwefelsäure, dann auch in Salzsäure löslich. Die Anwesenheit freier Hydroxyde konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die basischen Oxyde gehen allmählich in leicht lösliche Verbindungen (Karbonate) über und werden als solche weggeführt, während das Eisen als freies Hydroxyd in unlöslicher Form abgeschieden wird. Die Gesamtmenge des Wassers nimmt zu, da auch die neugebildeten Silikate wasserhaltig sind.

32. T. R. Ernest (in Spokane, Wash.): Die Chemie der Kalksandsteine (Transactions Am. Ceramic Soc. XIII. 1911, 648-667).

Durch chemische Analysen und petrographische Untersuchung von Kalksandsteinen verschiedener Zusammensetzung, die aus reinen Ausgangsmaterialien im Autoklaven hergestellt werden, gelangte Verf. zu folgendem Ergebnis:

Die aus reinen Materialien hergestellten Kalksandsteine bestehen aus nur wenig korrodierten Quarzkörnern, die in einem Zement eingebettet sind. Dieses Füllmittel besteht außer aus Kalkhydrat und Kalziumkarbonat aus meist hydratisierten Kalksilikaten. Der überwiegenden Anzahl dieser Kalksilikate kommt die Formel  $CaSiO_3$ .  $H_2O$  zu. Das wechselnde Verhältnis von  $CaO:SiO_2$ , das teils größer, teils niedriger als 4 ist, macht es wahrscheinlich, daß diese Verbindung sowohl Wasser als auch  $SiO_2$  in fester Lösung aufnehmen kann. Sie steht somit den Zeolithen nahe.

33. St. J. Thugutt (in Warschau): Zur Chemie des Cancrinits (N. Jahrb. f. Min. usw. 1911, 1, 25—47. Mit 1 Taf.).

Verf. zeigte durch eine Zusammenstellung der bisherigen (24) Analysen, daß sie in zu weiten Grenzen vom basischen Endgliede mit  $Al_2O_3:SiO_2=1:2$  bis zum sauren mit  $A_2O_3:SiO_2=4:2$ ,5 schwanken, desgleichen im Wasserund Carbonatgehalte, sodaß die Berechnung einer Formel daraus unmöglich ist. Die Ursache der Verschiedenheit sind einerseits die Einschlüsse, anderseits der verschiedene Zustand der mehr oder weniger fortgeschrittenen Umwandlung. Für die Kritik der Frische kann (nach Abzug des Carbonats) das Verhältnis  $Na_2O:AlO_2=4:4$  dienen.

Verf. gibt neue Analysen an sorgfältig ausgewähltem Material, die mit den Umrechnungen in umstehender Tabelle enthalten sind.

- Nr. 1. Analyse I. Rosaroter Cancrinit von Brevig, mit nur wenigen Einschlüssen von Hämatit, Ägirin und Mosandrit, spez. Gewicht 2,46 (17,5°C), sehr fein zerrieben, daher Adsorption von Wasser aus der Luft.
  - Nr. 2. Derselbe berechnet auf den Wassergehalt des groben Pulvers.
- Nr. 3. Theoretische Zusammensetzung des Cancrinit nach der Formel  $H_{18}Ca_5Na_{24}Al_{22}Si_{24}C_6O_{119}$ .
- Nr. 4. Analyse II. Gelber Cancrinit von Brevig, spez. Gewicht 2,444 (47,5°C). Sehr fein gepulvert, der Magnetit und der größte Teil des Ägirins wurden mit dem Elektromagneten entzogen. Die mikrochemische Reaktion auf Calcit fiel negativ aus.
  - Nr. 5. Derselbe berechnet auf den Wassergehalt des groben Pulvers.
- Nr. 6. Nr. 5 berechnet auf 100 nach Abzug des mechanisch beigemengten Eisenoxyds und des in verdünnter Salzsäure unlöslichen Restes  $R=0.72\ SiO_2$ ,  $0.66\ Al_2O_3+R_2O$ ,  $0.18\ Fe_2O_3$ .
- Nr. 7. Analyse III. Derselbe Cancrinit. Fraktion III der Trennung mit Bromoform, spez. Gewicht 2,44, mit etwas Natrolith. Fein gepulvert.
  - Nr. 8. Derselbe berechnet auf den Wassergehalt des groben Pulvers.
- Nr. 9. Nr. 8 berechnet auf 400, nach Abzug des Eisens und des in Salzsäure unlöslichen Restes.
- Nr. 10. Analyse IV. Derselbe Cancrinit. Fraktion V der Trennung mit Bromoform, spez. Gewicht 2,42, bestehend zur Hälfte aus Natrolith, zur Hälfte aus Cancrinit, durch verwitterten Mosandrit braun gefärbt. Fein gepulvert.

Nr. 11. Derselbe berechnet auf den Wassergehalt des groben Pulvers.

Nr. 12. Ein Cancrinit Nr. 3 mit 3,66% CO2.

Nr. 43. Differenz von 44 und 42 entsprechend Natrolith mit einer geringen Beimengung von Hydrargillit.

Nr. 14. Natrolith mit gleichem Alkaligehalt berechnet nach der Formel

 $H_4Na_2Al_2Si_3O_{12}$ .

Nr. 15. Analyse V. Cancrinit von Särna. Trotz der Farblosigkeit der 1 cm langen, 2—3 mm dicken Krystalle ( $\infty$  P mit pyramidalen Endflächen) nicht mehr frisch, mit einer Unmasse von verschiedenartigen Einschlüssen. Spez. Gewicht 2,43 (16° C). Mikrochemisch konnten geringe Mengen Calcit nachgewiesen werden. Fein gepulvert.

Nr. 16. Derselbe berechnet auf den Wassergehalt des groben Pulvers.

Nr. 17. No. 16, berechnet auf 100, nach Weglassung des in Salzsäure unlöslichen Restes.

Nr. 18. Der Rest R.

Nr. 19. Ägirin mit einem Gehalt von 0,14% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	4	2	3	4	5	,	6	7	8		9	. 10
$H_2O$	6,80	4,3	6 4,03	7,	78 5.	10	5,1	4 8,5	7 5,	42	5,46	11,14
$SiO_2$	34,67	35,5	1 '				38,5	1 "	1 '	- 1	37,64	38,24
$Al_2O_3$	27,52	28,2		1 ′			27,4		1 '	- 1	26,84	26,48
$Fe_2O_3$	0,12	0,45	2 _	0,9	22 0,	23	_	0,4		18	_	0,14
$(Ca, La, Di, Y, Er)_2O_3$	1 _	_	_	_	_	_	-	0,0		08	0,08	0,06
CaO	6,73	6,9	6,97	2,9	0 2,	98	3,0	3,2	6 3,	37	3,39	2,79
$K_2O$	0,16	0,1	6 -	0,9	28 0,	29	0,30	0,1	9 0,	20	0,20	0,45
$Na_2O$	47,99	18,4	6 18,50	49,5	50 20,	06	20,3	7 19,8	8 20,	56	20,74	17,60
$CO_2$	6,49	6,3	6,57	5,9	5,	40	5,48	5,4	5 5,	64	5,68	3,57
R	0,46	0,4	1	4,8	1	64	-	0,8	6 0,	89	-	0,44
Summe	100,34	100,3	4 400,00	100,5	33 100,	33	100,0	100,3	6 400,	36 4	00,00	100,55
	11	12	43	4 4	45		46	47	18	19	20	24
$H_2O$	8,84	2,24	6,60	3,90	8,58		7,96	8,49			2,86	5,63
$SiO_2$	39,20	19,97	19,23	19,61	34,69		4,92	37,25	4,37	0,24	1	, ,
$Al_2O_3$	27,16	15,56	44,60 1)		24,41		4,58	26,22	1,15	_	19,85	1 '
$Fe_2O_3$	0,44				0,47		0,17	0,18	0,44	0,44	1 '	0,48
$(Ca, La, Di, Y, Er)_2O_3$	0,06	_					_		_		_	-
CaO	2,86	2,86			4,76	.	1,77	4,89	0,02	_	1,89	_
$K_2O$	0,45		0,15	0,45	0,26	1	0,26	0,28	)		1 _	0,28
Na <sub>2</sub> O	18,06	41,44	6,62	6,62	49,57	4 9	9,70	21,02	0,89	0,05	46,53	4,49
$CO_2$	3,66	3,66			4,35	J	4,38	4,67		_	4,67	
R	0,42	_	_		6,57		6,22	_		_	-	-
Summe	100,55	55,73	44,20 1)	44,36	100,36	9	9,962)	100,00	6,57	0,40	71,28	28,72

<sup>4)</sup> Im Original steht 44,66 und 44,26. Ref.

<sup>3)</sup> lm Original steht 400,36. Ref.

Nr. 20. Ein Cancrinit Nr. 3 mit 4,67% CO2.

Nr. 24. Differenz von 17 und 20 entsprechend Natrolith.

Die Zusammensetzung unter Nr. 3 entspricht der Formel  $H_{18}Ca_5Na_{24}Al_{22}Si_{24}C_6O_{119}=8$   $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ . 3  $Na_2Al_2O_4$ . 5  $CaCO_3$ .  $Na_2CO_3$ . 9  $H_2O$ , die sich von der früher vom Verf. aufgestellten durch Einsetzen von 5  $CaCO_3$ .  $Na_2CO_3$  für 6  $CaCO_3$  unterscheidet.

Der Cancrinit entsteht stets sekundär aus Sodalith oder Nephelin. Aus letzterem (8  $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ . 4  $Na_2Al_2O_4$ . 3  $K_2Al_2Si_3O_{10}$ ) demnach durch Austreten von  $Na_2Al_2O_4$ . 3  $K_2Al_2Si_3O_{10}$  und Hinzutreten von  $5CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , 9  $H_2O$ . Der Cer-Lanthan-Didymgehalt deutet auf eine Beimengung von Mosandrit, der die Gelbfärbung des Cancrinits veranlaßt. Mit  $\frac{1}{10}$  proz. Kobaltsolution befeuchtet färbt sich der Cancrinit in starker Glühhitze intensiv blau und unterscheidet sich dadurch von Nephelin, Sodalith, Hauyn, Nosean, Analeim, Leucit und Natrolith, die dies nicht tun, sowie von Diaspor und Hydrargillit, die schon bei weit geringerer Temperatur gefärbt werden. Bei der Zersetzung liefert der Cancrinit durch Vermischung einer Zwischenphase, die als Natriumcancrinit  $7Na_2Al_2Si_3O_{10}$ . 2  $Na_2Al_2O_4$ . 4, 8  $Na_2CO_3$ . 4 3  $H_2O$  bezeichnet wird, Natrolith, nicht wie der Nephelin und Sodalith auch Diaspor und Hydrargillit.

Ref.: Arthur Schwantke.

34. H. Laubmann (in Höchst a. Main) und A. Cathrein (in Innsbruck): Über Cordierit-Pinit vom Düllenberg im ostbayrischen Grenzgebirge (N. Jahrb. f. Min. usw. 1911, 2, 11—19). Mit 10 Fig.

Die Ähnlichkeit des Andalusitvorkommens vom Düllenberg mit dem Andalusitvorkommen aus Tirol veranlaßte den erstgenannten Verf., auch in den Stufen vom Düllenberg nach den von Tirol bekannten Pseudomorphosen von Pinit nach Cordierit zu suchen. In der Tat lieferten verschiedene Stufen das erwartete Ergebnis, das die genauere Untersuchung durch A. Cathrein vollkommen bestätigte. » Vier Stufen zeigten neben Andalusitkrystallen solche von Pinit, welche eine frappante, bis zum Verwechseln gehende Ähnlichkeit mit den Tiroler Vorkommnissen aufwiesen. Diese Übereinstimmung bezieht sich auf alle Einzelheiten und zwar nicht nur auf die Einlagerung des Pinits im Quarz des Glimmerschiefers und die Vergesellschaftung mit Andalusit und Muscovit, sondern besonders auch auf die substantielle und morphologische Gleichheit der Pinitkrystalle des bayrischen Waldes mit jenen der Alpen.« Die an den 4-6 cm großen Krystallen beobachteten (mit dem Anlagegoniometer) gemessenen Formen waren: {001}, {010}, {100}, {130}, {140}, {201}, {101}, {112}. Davon treten {001}, {010}, {130}, {110} fast an jedem Krystall auf, {100} wurde nur an drei, {201}, {101}, {112} nur an je einem Krystall beobachtet.

Auch an einer Andalusitstufe von Waldenburg in Sachsen wurde das (schon von Frenzel erwähnte) Vorkommen von bis 3 cm großen Pinitkrystallen festgestellt. Kombination {004}, {430}, {040}, {440}.

Ref.: Arthur Schwantke.

35. W. Tschirwinsky (in Kiew): Zur Frage nach der mineralogischen Natur der russischen Phosphorite (N. Jahrb. 1911, 2, 51—74. Mit 2 Taf. Auch Memoiren des russischen Naturforscherkongresses in Moskau 1. Jan. 1910, Nr. 9 S. 382).

Die mikroskopischen Untersuchungen der russischen Phosphorite zeigten, daß das Phosphatzement keineswegs immer isotrop, sondern verschiedener Art ist. Es zeigte sich, daß die Mehrzahl der Phosphorite ein krystallinisches Zement besitzt und daß sich unter diesen auf Grund der optischen Eigenschaften zwei Typen unterscheiden lassen. I. (radialfaserig) negative Doppelbrechung,  $\gamma-\alpha$  ungefähr 0,008, also wesentlich stärker als Apatit. II. schwächere Doppelbrechung gegen 0,004 wie Apatit, oder überhaupt ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht. Auf Grund eigener und früherer Analysen ergibt sich dementsprechend, daß die russischen Phosphorite keineswegs unreine Abarten des Apatit darstellen, sondern daß in ihnen verschiedene Phosphate auftreten, wonach sich fünf Gruppen russischer Phosphate unterscheiden lassen:

- I. Das Phosphat des Zements entspricht ungefähr dem Fluorapatit. »So ist ein Teil der Podolischen Phosphorite (die primären und sekundären Phosphorite des südlichen Bayerns), diejenigen von Kostroma, Nischninowgorod und wahrscheinlich die Mehrzahl der Phosphorite des II. Typus beschaffen.«
- II. Das Zement entspricht dem Podolit 3 $Ca_3(PO_4)_2$ . $CaCO_3$ . \*Als Repräsentanten solcher Phosphorite kann ein Teil der "umkrystallisierten" Podolischen Phosphorite dienen. Dieser Typus ist im nördlichen Teil der Podolischen Phosphoritlager weit verbreitet (im Quellgebiet des Flusses Uschitza). «
- III. Zu dem Bestand des radialstrahligen Zements tritt chemisch gebundenes  $CaCO_3$  und  $CaF_2$ .  $\gamma-\alpha$  gegen 0,008. »Als Repräsentanten dieser Gruppe kann die Mehrzahl der sandigen Kursker und Oreler Phosphorite dienen. Zur nämlichen Gruppe gehört ein anderer Teil der "umkrystallisierten" Podolischen Phosphorite (auch im Quellgebiet der Uschitza), welche zugleich mit Kohlensäure, die chemisch mit Calciumphosphat verbunden ist, noch Fluor enthalten. Für die Kursker Phosphorite lautet die Formel des krystallinischen Zements ungefähr 2  $Ca_3(PO_4)_2$ .  $CaCO_3$ .  $CaF_2$ ; ungefähr den nämlichen Bestand hat aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Mehrzahl der Phosphorite des I. Typus. Augenscheinlich ist es eine Kollektivgruppe und in den Phosphoriten ein und derselben Gegend kann der Bestand des Phosphatzements sich bald dem Bestande des Apatites nähern bald umgekehrt.«

IV. Fluor fehlt gänzlich, ähnlich 2. Phosphat vielleicht Dahllit  $[2 Ca_3(PO_4)_2. CaCO_3]$  oder nach der einen Analyse  $3 Ca_3(PO_4)_2. 2 CaCO_3.$  »Als Repräsentant dieser Gruppe kann der Phosphorit aus dem Dorf Popowa bei Kursk dienen.«

V. Im Zement spielen Ton- und Eisenphosphate eine bedeutende Rolle. »Zu solchen gehört ein Teil der Kiewschen Phosphorite. Diese Gruppe ist unter den russischen Phosphoriten augenscheinlich nur wenig verbreitet.«

Die eine Tafel enthält eine schematische Karte der Verbreitung der russischen Phosphorite.

Ref.: Arthur Schwantke.

36. G. Lincio (in Varzo, Ossolatal): Einschlüsse im Granit von Roccapietra — Bassa Valsesia — Italien (N. Jahrb. f. Min. 1911, 2, 75 — 85).

Verf. untersuchte die schon früher von E. Artini und G. Melzi beobachteten »Turmalinaugen« im Granit von Cilimo bei Roccapietra. In dem weißen mittelkörnigen Granit treten Partien eines feinkörnigen grauen Granits auf, in denen sich Einschlüsse mit Quarz, Oligoklas, Apatit, Turmalin finden, die gegen den grauen Granit durch eine helle Aureole von Quarz, Plagioklas, Mikroklin, Muscovit abgegrenzt sind. Die Analogie mit gleichzeitig im Granit auftretenden turmalinführenden pegmatitischen Gängen führt zur Annahme, daß auch die

Bildung der Turmalinaugen »metasomatischer pneumatolytischer Natur ist«, indem sich diese Turmalineinschlüsse »in ursprünglich in dem Granit vorhandenen, größeren miarolitischen Räumen angesiedelt haben«. In den Turmalinaugen finden sich auch Zirkone (im Quarz), der eine vielleicht ein Zwilling nach e (101).

Ref.: Arthur Schwantke.

37. E. Schürmann (in Bonn): Titaneisen in einem Quarzeinschluß im Basalt des Finkenberges bei Bonn und seine Umwandlung in Titanit (N. Jahrb. f. Min. usw. 1911, 2, 107—116).

Unter den bekannten Einschlüssen des Finkenberges fand sich ein etwa faustgroßer Einschluß von körnigem Quarz mit einer dünnen Ader von Titaneisen. Der Einschluß ist zweifellos exogen und sowohl das Titaneisen wie die Einschlüsse von flüssiger Kohlensäure mit Libelle deuten mehr auf die Herkunft aus tiefer liegenden krystallinen Schiefern als auf Quarzgänge in Devon. Der Quarz ist außen typischer Rauchquarz, innen farblos; eine Partie von innen wurde durch 3 mg Radiumbromid gleichfalls braun, sodaß auch die Färbung des äußeren Randes des Einschlusses durch radioaktive Einwirkung wahrscheinlich ist. Zwischen Titaneisen und Ouarz sowie auf Rissen in den Ouarzkörnern haben sich Neubildungen von Karbonat und Opal angesiedelt. Der Basalt zeigt in der Nähe des Einschlusses ein reichliches Auftreten von Biotit. Die Einwirkung des Basaltes auf das Titaneisen äußert sich durch reichliche Bildung von Titanit z. T. mit guter Begrenzung (c hellbraunrot, a graugelb auf den rhombischen Schnitten), dessen Kalkgehalt z. T. aus dem Basalt selbst, z. T. aus primär im Ouarz vorhandenen Kalkkörnern herrührt. Daneben hat sich reichlich ein porrizinartiger Augit gebildet, der in den optischen Verhältnissen etwas davon abweicht. Gegen den Basalt hin lichtgrün mit dunklerem Rand, maximale Auslöschung  $c:c=48^{\circ}$ , in Schnitten mit den niedrigsten Polarisationsfarben c: c = 24°. 2V = 65°. Die Augite direkt am Titaneisen sind dunkelblaugrün mit lichtgrünem Saum, c:c meist 26°. Andere Augite zeigen auch schwarzbraune bis gelbbraune Polarisationsfarben. In der Nähe eines Kalkkörnchens hat sich auch Hornblende gebildet a = a, b = b,  $c : c = 14^{\circ}$ , auf basalen Schnitten b braunrot mit violettem Stich, a farblos mit gelbgrünem Stich, auf Vertikalschnitten c braungelb, a farblos mit gelbgrunem Stich, Schnitte mit gerader Auslöschung c braungelb, b farblos mit hellbraunrotem Stich.  $\varrho < v$ , 2 V ca. 65°. Ref.: Arthur Schwantke.

38. G. Zinke (in Wien): Experimentelle Untersuchungen an einigen Metasilikaten (N. Jahrb. f. Min. usw. 4944, 2, 447—442).

Die Arbeit enthält die Resultate der mikroskopischen Untersuchung künstlicher Schmelzen entsprechend folgenden Versuchsreihen: I.  $MgSiO_3 + FeSiO_3$ . Versuche nebst Mol.-%  $MgSiO_3$ . 4-3 87,27%, 4-6 75,28%. II.  $MgSiO_3 + CaSiO_3$ . Versuche nebst Mol.-%  $MgSiO_3$ . 4 u. 2 89,31%, 3-5 68,41%, 6 u. 7 28,46%, 8 u. 9 9,35%. III.  $MgSiO_3 + MnSiO_3$ . Versuche nebst Mol.-%  $MgSiO_3$ . 4 u. 2 93,94%, 3 88,02%. IV.  $CaMgSi_2O_6$  und  $MgSiO_3$ . Versuche nebst Mol.-%  $MgSiO_3$ . 4 44,54%, 2 49,88%, 3 u. 4 55,22%, 5 60,73%, 6 65,99%, 7 69,01%, 8 71,51%. V.  $CaFeSi_2O_6 + MgSiO_3$ . Versuche nebst Mol.-%  $MgSiO_3$ . 4 9,5%, 2 45,32%. VI.  $MgSiO_3$  mit Krystallisatoren. Versuche nebst Mol.-% der Mineralisatoren. 4 0%, 2 u. 3 9,83% Bi mit  $(NH_4)Cl + (NH_4)_2CO_3$ , 4 2,86%  $MgF_2$ , 5 6,44%  $MgF_2$ ,

6 4,32%  $MgCl_2$ , 7 9,51%  $MgCl_2$ , 8 u. 9 16,26%  $CaF_2$ . Die Ausgangsmaterialien waren:  $MgSiO_3$  dargestellt aus  $MgCO_3$  und  $SiO_2$  (entwässertem Kieselsäurehydrat),  $CaSiO_3$  aus  $CaCO_3$  und  $SiO_2$ ,  $FeSiO_3$  aus Eisenspat und  $SiO_2$ ,  $MnSiO_3$  aus  $MnCO_3$  und  $SiO_2$ . Die Mineralisatoren waren chemisch reines Bi,  $MgF_2$ ,  $MgCl_2$  und Flußspat. Eine chemische Untersuchung wurde nicht vorgenommen, da eine Trennung für Partialanalysen wegen der mikroskopischen Kleinheit der Individuen nicht möglich war.

Außer der Bildung der bekannten Silikate rhombischer Augit, Diopsid-Hedenbergit, sind die Ergebnisse noch dadurch von besonderem Interesse, daß vielfach (in I. 1-6, II. 1-4, III. 1-3, IV. 7, VI. 2-9) der polysynthetisch verzwillingte Klinoënstatit (großer Axenwinkel, optischer Charakter +, die optische Axenebene des parallel mit dem Klinoënstatit verwachsene Enstatit liegt — in dem einen Schnitt — parallel, die Axenebene in zwei benachbarten Zwillingslamellen der Klinoënstatit symmetrisch unter je 29° zur Zwillingsnaht) daneben (in II 3 u. 4, IV 2-5, 7, VI 8 u. 9) ein monokliner Augit mit kleinem Axenwinkel (opt. +, 2 V ca. 20°), ferner (in II 2, 6-9) Wollastonit und (in II 6-9, VI 8 u. 9) das hexagonale Kalksilikat (in II 6 u. 7, auch ein diesem ähnliches negativ einaxiges Silikat - auskrystallisiert. Die Beobachtungen sind besonders für die Frage des Klinoënstatits von Wichtigkeit, der hier als reines (zu Enstatit im Verhältnis der Dimorphie stehendes) MgSiO3 aufgefaßt wird. Besonders aus diesem Grunde ist zu bedauern, daß die vollständige Reinheit und Kalkfreiheit nicht durch genaue quantitative Analyse bestätigt werden konnte. Ref.: Arthur Schwantke.

39. Rudolf Danckers (in Marburg): Über Kalkspatkrystalle aus der Gegend von Limburg a. L. (N. Jahrb. f. Min. usw. 1910, Beil.-Bd. 31, 55-106. Mit 21 Figuren. — Dissertation Marburg).

Die hier beschriebenen Kalkspatkrystalle stammen hauptsachlich von zwei Fundorten: 4. aus den Klüften und Hohlräumen im mitteldevonischen Schalstein der Eisensteingrube Friedrich bei Fachingen und 2. aus den Drusen im mitteldevonischen Stringocephalenkalk (Massenkalk) von Dietkirchen bei Limburg an der Lahn. Beide Vorkommen sind charakterisiert durch das Fehlen der Basis und das häufige Auftreten des Rhomboëders — 2 R. Ein Unterschied besteht in dem skalenoëdrischen Habitus der Krystalle im Schalstein, gegenüber dem Zurücktreten oder Fehlen besonders der steilen Skalenoëder im dolomitischen Massenkalk.

Es wurden folgende Kombinationen beobachtet:

 $\frac{1}{5}R_{3}^{1}$  {7.4. $\overline{1}$ 1.15}. VIII. Skalenoëder von  $R_{3}$  bis  $R_{5}$  und vizinal  $-\frac{1}{2}R$  bis  $+\frac{1}{2}R_{5}^{1}$ ;  $-\frac{1}{2}R_{5}$  -  $2R_{5}$   $\infty$   $R_{5}$ .

2. Dietkirchen. Ia.  $-2R\{02\overline{2}1\}$ ,  $\infty R\{10\overline{1}0\}$ ,  $R\{10\overline{1}1\}$ ,  $4R\{40\overline{4}1\}$ ,  $-\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\}, R3\{21\overline{3}1\}.$  Ib.  $-2R\{02\overline{2}1\}, \infty R\{10\overline{1}0\}, -\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\}.$ II.  $= 2R\{02\overline{2}1\}, 50R\{50.0.\overline{5}\overline{0}.1\}, R\{10\overline{1}1\}, 4R\{40\overline{4}1\}, -\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\},$  $R3\{21\overline{3}1\}$ . III.  $-2R\{02\overline{2}1\}$ ,  $-8R\{08\overline{3}1\}$ ,  $-9R(09\overline{9}1)$ ,  $-10R\{0.10.\overline{10}.1\}$ ,  $-13R\{0.13.\overline{13.1}\}, -18R\{0.18.\overline{18.1}\}, -70R\{0.70.\overline{70.1}\}, R\{10\overline{11}\}, 4R\{40\overline{11}\},$  $\begin{array}{c} -\frac{1}{2}\,R\,\{0\,1\,\bar{1}\,2\},\;\;R^{\,1}_{\,4\,5}\,\{1\,9.1\,1.\,\bar{3}\,\bar{0}.\,8\}.\quad \text{IV.}\;\; -2\,R\,\{0\,2\,\bar{2}\,1\},\;\; -5\,1\,R\,\{0.5\,1.\,\bar{5}\,\bar{1}.\,1\},\\ -\frac{1}{2}\,R\,\{0\,1\,\bar{1}\,2\},\;\;R\,\{1\,0\,\bar{1}\,1\},\;\;4\,R\,\{4\,0\,\bar{4}\,1\},\;\;R^{\,1}_{\,3\,1}\,\{7.4.\,\bar{1}\,\bar{1}.\,\bar{3}\}.\quad \text{V.}\;\; -\frac{1}{2}\,R\,\{0\,1\,\bar{1}\,2\}, \end{array}$  $-13R\{0.13.\overline{13.1}\}, -14R\{0.14.\overline{14.1}\}, \infty R\{10\overline{10}\}.$  VII.  $-14R\{0.14.\overline{14.1}\},$  $-\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\}, -\frac{1}{2}R\{02\overline{2}1\}.$  VIIIa.  $-\frac{1}{4}R\{0.14.\overline{14}.1\}, -\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\}.$ VIII b.  $-2R\{02\overline{2}1\}$ ,  $-14R\{0.14.\overline{14.1}\}$ ,  $-\frac{1}{2}R\{01\overline{12}\}$ . VIII c.  $-2R\{02\overline{2}1\}$ ,  $R3\{21\overline{3}1\}, -\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\}, R\{10\overline{1}1\}, 4R\{40\overline{4}1\}.$  IX.  $-14R\{0.14.\overline{14}.1\},$  $-2R\{02\overline{2}1\}$ . X.  $-14R\{0.14.\overline{14.1}\}$ ,  $-2R\{02\overline{2}1\}$ ,  $R^{21}\{13.8.\overline{2}\overline{1.5}\}$ . XIa.  $-2R\{02\overline{2}1\}, -\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\}, R3\{21\overline{3}1\}, \infty R\{10\overline{1}0\}. \text{ XIb. } -\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\},$  $-2R\{02\overline{2}1\}, mR, mRn. XII. -2R\{02\overline{2}1\}, R4\{53\overline{8}2\}, R\{10\overline{1}1\}.$ XIII.  $-2R\{02\overline{2}4\}, R3\{24\overline{3}4\}, -\frac{1}{2}R\{04\overline{4}2\}. XIV. -2R\{02\overline{2}4\}, -mR,$ 

Die hierin beobachteten für den Kalkspat neuen Formen sind:

Sichere Formen. Rhomboëder:  $-\frac{1}{8}$  R {0.17. $\overline{17}$ .8}. Skalenoëder: R  $\frac{21}{5}$  {13.8. $\overline{27}$ .5}, R  $\frac{11}{2}$  {13.9. $\overline{22}$ .4}, R 10 {11.9. $\overline{20}$ .2}, R 21 {11.10. $\overline{21}$ .1},

 $-7R4\{21.35\overline{56}.2\}.$ 

Unsichere Formen. Rhomboëder: 50 R {50.0. $\overline{50}$ .4}, 45 R {45.0. $\overline{45}$ .4}, — 51 R {0.51. $\overline{51}$ .4}, — 70 R {0.70. $\overline{70}$ .4}. Skalenoëder:  $R^{23}$  {13.10. $\overline{23}$ .3}, R 18 {19.17. $\overline{36}$ .2}, R 27 {14.13. $\overline{27}$ .4}, R 36 {37.35. $\overline{72}$ .2}, R 38 {39.37. $\overline{76}$ .2}, R 112 {113.111. $\overline{224}$ .2}.

Zum Schluß werden noch einige Krystalle aus dem Kalk benachbarter Fundorte beschrieben:

1. Diez. a)  $-9R\{09\overline{9}4\}$ ,  $-2R\{02\overline{2}4\}$ ,  $R3\{24\overline{3}4\}$ ?, mRn,  $\frac{1}{2}R\{40\overline{4}2\}$ ?; b)  $-\frac{2}{4}R\{0.29.\overline{2}9.4\}$ ,  $-2R\{02\overline{2}4\}$ ,  $-\frac{1}{2}R\{04\overline{1}2\}$ ,  $R3\{24\overline{3}4\}$ .

2. Steeten.  $\infty R \{10\overline{1}0\}, -\frac{1}{2}R \{01\overline{1}2\}, R^{\frac{1}{3}}\{7.4.\overline{1}1.3\}.$ 3. Zwischen Staffel und Aul.  $-5R\{05\overline{5}4\}, -\frac{1}{4}R\{04\overline{1}2\}$ 

3. Zwischen Staffel und Aul.  $-5R\{05\overline{5}1\}$ ,  $-\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\}$ . 4. Zollhaus bei Hahnstätten. a)  $-\frac{1}{2}R\{01\overline{1}2\}$ ,  $\infty R\{10\overline{1}0\}$ ,  $\infty P2\{11\overline{2}0\}$ ; b) mR, Skalenoëder von R 3 bis R 6,  $-\frac{1}{2}R$ .

Ref.: Arthur Schwantke.

- 40. V. Goldschmidt (in Heidelberg): Über Lichtkreise und Lichtknoten an Krystallkugeln. Mit 4 Taf. u. 43 Fig. Mit einem Zusatz von R. Brauns (in Bonn) (Neues Jahrb. f. Min. usw. 1911, Beil.-Bd. 31, 220—242).
- R. Brauns berichtete früher (diese Zeitschr. 47, 1910, 418) über eine eigentümliche Lichterscheinung an Granatkugeln in Gestalt von 4 Lichtkreisen, die nach den 4 Kantenzonen des Granatoeders angeordnet sind und durch Scharen feinster Nädelchen bedingt werden, die parallel zu den Kanten des Granatoeders in den Almandin eingelagert sind. Verf. konnte die gleiche Erscheinung an weiteren solchen Kugeln (aus Indien?) bestätigen und fand sie noch an weiteren Mineralien.

Beryll (Aquamarin) aus Brasilien. Bläulich durchsichtige Kugel voll von feinen Röhrchen, die alle parallel mit der Hauptaxe angeordnet sind, zeigen einen Lichtkreis in der Äquatorebene der Kugel senkrecht zur Hauptaxe, der bei binokularem Sehen über der Kugel zu schweben scheint. Ähnlich verhalten sich Kugeln aus Fasergyps, Tigerauge, Sternsaphir u. a.

Rosenquarz von Brasilien zeigt 3 Lichtkreise in den Hauptzonen [4070: ±4074] mit je 3 verstärkten Lichtpunkten, die in diesen Zonen am Ort der Flächenpunkte (4070), ± (4074) und ± (4072) liegen, was die Messung bestätigt. Von jedem dieser Lichtknoten zieht sich ein Lichtschein nach dem Inneren der Kugel.

Sonnenstein (Oligoklas) von Twedestrand. Kugeln mit parallel (001) eingelagerten Eisenglanzschüppchen zeigen einen Lichtknoten am Ort der Basis (bei binokularem Sehen wie beim Quarz über der Kugel schwebend) und beweisen, daß diese Lichtknoten in der Tat durch eingelagerte Plättchen erzeugt werden. Die beiden eigentlich den zwei Systemen der Zwillingslamellen entsprechenden Lichtbilder fallen so nahe zusammen, daß sie als ein Lichtknoten erscheinen.

Korund (Saphir) von Ceylon. Die Kugeln zeigen einen Lichtknoten an jedem Pol, herrührend von einer lamellaren Absonderung nach der Basis. Das Zusammenfallen des Lichtknotens mit dem Reflex der Basis wurde durch Messung bestätigt.

Verf. gibt eine geometrische Ableitung dieser Lichterscheinungen durch den Verlauf des Strahlenganges und faßt das dieser Erscheinung entsprechende allgemeine Gesetz wie folgt zusammen:

- 4. »Die Lichtkreise entsprechen bei allen Krystallarten den Hauptzonen, die Lichtknoten den Hauptprimärknoten.«
- 2. Die Lichtkreise werden verursacht durch orientierte stab- oder nadelförmige Einlagerungen oder Hohlräume eventuell durch Scharen negativer Krystalle. Die Flächen der negativen Krystalle oder der eingelagerten fremden Krystalle liefern die Lichtknoten. Wir schließen daraus: «
- 3. »Gesetzmäßige Einlagerungen im Krystall lagern sich parallel den Hauptflächen und Hauptzonen der Krystallart. Die Flächen und Zonen der negativen Krystalle sind die Hauptflächen und Hauptzonen der Krystallart.«

  Ref.: Arthur Schwantke.

41. Klaas Heykes (in Marburg): Die Basalte am Westrand der hessischen Senke zwischen Fritzlar und Wolfhagen. Mit 4 Tafel. (Neues Jahrb. f. Min. usw. 1911, Beil.-Bd. 31, 269-302. — Dissertation, Marburg 1911).

Für das in dieser Arbeit beschriebene Basaltgebiet ist charakteristisch, daß die eigentlichen Feldspatbasalte fehlen. Die auftretenden Gesteine sind Nephelinbasalte und Limburgite. Die ersteren sind entweder reine Nephelinbasalte, Leucit führende Nephelinbasalte oder Melilith führende Nephelinbasalte. Der Nephelin erscheint als typische Füllmasse oder auch in deutlichen idiomorphen Krystallen. Der Leucit ist stets vollkommen isotrop und selten scharf begrenzt, er bildet meist »wasserhelle Tropfen mit konzentrisch angeordneten Einschlüssen«. Der Melilith bildet entweder eine Art Füllmasse oder in der Regel wohl begrenzte idiomorphe Krystalle mit achtseitigem Querschnitt und rektangulären leistenförmigen Längsschnitten. Bei der Verwitterung tritt eine eigentümliche sanduhrförmige Struktur hervor, indem sich ein innerer bikonkav geformter hellerer

Kern von den durch Eisenhydroxyde dunkelbraun oder hell grünlichgelb gefärbten seitlichen Einbuchtungen unterscheidet. Die melilithhaltigen Basalte scheinen mit Vorliebe gangförmig aufzutreten. Die Verteilung der Basalte ist so, daß die Nephelinbasalte im südlichen Teile des Gebietes auftreten, während im Norden die Limburgite vorherrschen.

Ref.: Arthur Schwantke.

42. Rudolf Bernges (in Marburg): Petrographische Beschreibung der Basalte des Langen Berges und seiner Umgebung nördlich von Fritzlar. Mit 1 Taf. (Ebenda Beil.-Bd. 31, 1911, 610—640. Zugleich Dissertation, Marburg 1911.)

Das hier bearbeitete Basaltgebiet schließt sich östlich an das in der oben referierten Arbeit beschriebene an. Neben echten Feldspatbasalten und Doleriten treten Limburgite und Leucitbasalte auf. Ferner werden jetzt von den Feldspatbasalten nach der Nomenklatur von H. Rosenbusch noch unterschieden die shonkinitischen und die basaltoiden Trachydolerite, von denen die ersteren Sanidin als Füllmasse, die letzteren daneben noch Plagioklas enthalten. Für das Gebiet der niederhessischen Basalte bedeutet das gegen die älteren Marburger Arbeiten eine Neuerung, die aber nicht dahin zu deuten ist, daß in den früher beschriebenen Gebieten solche Gesteine ganz fehlen. Es wurde vielmehr der als Füllmasse auftretende nicht zwillingslamellierte Feldspat früher als Plagioklas angesprochen und dieses Gestein daher den Feldspatbasalten zugerechnet.

Auch Basalttuff ist in dem besprochenen Gebiete noch ziemlich reichlich vorhanden.

Besonders dankenswert ist noch, daß der Verf. von einigen der Haupttypen der Basalte vier neue Analysen (ausgeführt von Prof. Dittrich, Heidelberg) hat anfertigen lassen. Sie ergaben:

Nr. SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FeO MgO CaO Na<sub>2</sub>O K<sub>2</sub>O P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> H<sub>2</sub>O Summe 45,96 4,90 41,77 5,35 5,85 44,02 8,64 2,63 4,81 0,56 4,35 99,84 Gew.-% 9,44 21,64 9,52 2,61 1,23 47.29 1.46 7.44 -- 400.00 Mol. - % 40,24 3,40 41,86 2,96 5,96 44,80 43,22 2,74 3,47 4,98 2,88 99.88 Gew.-% 43,20 2,48 7,47 7.69 18,96 45,18 2,84 2,17 99,99 Mol. - % 42.80 2.36 12.49 4.32 6.06 7,62 10,43 4,33 2,75 1,77 4,92 99,85 Gew.-% 48,05 4,98 8,25 10,23 12,83 12,57 3,10 2,99 100,00 Mol. - % 45.80 2.09 10.13 3.93 6.95 12,48 9,52 2,60 1,90 1,84 2,74 99,95 Gew .- % 19,77 10,77 2,65 1,28 48,36 4,65 6,29 9,23 400,00 Mol. - %

- 1. Leucitbasalt vom Ostabhang des Schwengeberges bei Großenritte.
- 2. Shonkinitischer Trachydolerit vom Güntersberg nördlich Gudensberg.
- 3. Glasreicher Leucitbasalt vom Teich bei Hertinghausen.
- 4. Feldspatbasalt von der Burg bei Großenritte.

Ref.: Arthur Schwantke.

43. Karl Schloßmacher (in Marburg): Die Eruptivgesteine des Habichtswaldes bei Kassel und seiner Vorberge. Mit 1 Taf. (Ebenda Beil.-Bd. 31, 641—683. Zugleich Dissertation, Marburg 1911).

Das hier besprochene Basaltgebiet schließt sich im Norden an das der vorher referierten Arbeit an. Wie dort sind auch hier von den echten Feld-

spatbasalten die shonkinitischen und basaltoiden Trachydolerite abgetrennt. Zu beiden gehören Limburgite. In Verbindung mit den basaltoiden Trachydoleriten treten Dolerite auf. In einem Falle wurde auch Nephelinbasalt beobachtet. Reichlich finden sich, besonders im Habichtswald, auch noch Tuffe.

Von einem typischen Gestein aus der Gruppe der shonkinitischen Trachydolerite aus dem Park von Wilhelmshöhe wurde im Auftrage des Verf.s eine
Analyse angefertigt. Nach drei weiteren Analysen desselben Gesteins, die der
Ref. gelegentlich eigener Arbeiten neuerdings hat anfertigen lassen, muß aber
angenommen werden, daß diese Analyse, wahrscheinlich infolge einer Verwechselung im Laboratorium, nicht stimmt.

Ref.: Arthur Schwantke.

44. Fritz Matthes (in Göttingen): Die ternären Systeme Chlor-, Brom-, Jodsilber und Chlor-, Brom-, Jodblei. (Neues Jahrbuch f. Min. usw. Beil.-Bd. 31, 1911, 342—385. Mit 4 Taf. u. 22 Fig.).

Die Schmelzpunkte der reinen Komponenten des ersten Systems sind AgCl 452°, AgBr 422°, AgJ 552°. Die Umwandlungstemperatur des Jodsilbers regulär-hexagonal liegt bei 443°. Die kontinuierliche Erstarrungskurve des binären Systems Aq Cl-AqBr zeigt ein wenig hervortretendes Minimum bei etwa 65 Mol.-% AgBr und 4120, die gleichfalls kontinuierliche Erstarrungskurve des Systems AqBr-AqJ zeigt ein ausgeprägteres Minimum bei 27 Mol.- % AqJ und 377°. Im System AgCl-AgJ schneiden sich zwei steil abfallende Äste der Erstarrungskurve im eutektischen Punkte entsprechend 58 Mol.-% AgJ und 2110. Der bei dieser Temperatur an AgJ gesättigte Mischkrystall enthält nur sehr wenig AgJ, während der entsprechende mit AgCl gesättigte Mischkrystall 13 Mol.-% AqCl enthält. Die Umwandlungstemperatur für Schmelzen mit über 43 % AqCl ist konstant 1150, der bei dieser Temperatur stabile Grenzmischkrystall enthält 10 % AqCl. Die Minima der beiden kontinuierlichen Erstarrungskurven liegen in der Nähe des Punktes AqBr. Im ternären System senkt sich an diesen Punkten eine ternäre Erstarrungskurve ohne Maximum oder Minimum erst mehr, dann weniger, schließlich steil und mit seitlicher Ausbiegung zu dem eutektischen Punkte AqCl-AqJ. In dieser ternären Erstarrungskurve schneiden sich zwei Flächenstücke. In dem Felde auf der Seite des Systems AgCl-AgBr scheiden sich primär und sekundär fast rein binäre Mischkrystalle der kontinuierlichen Reihe AqCl-AqBr mit unbedeutendem AqJ-Gehalt, in dem anderen Felde primär und sekundär ternäre Mischkrystalle mit wesentlichem Gehalt an AgJ aus, die sich nur sekundär auch im ersteren bilden. Reines AgJ scheidet sich aus keiner der Schmelzen aus, auch nicht aus solchen mit weit überwiegendem AqJ-Gehalt. Damit stehen die früher von Prior und Spencer beschriebenen Jodembolite von Chañarcillo und Broken Hill nicht im Einklang, es ist vielmehr zu vermuten, daß dies Schichtkrystalle gewesen sind. Das Gleiche gilt von dem v. Lasaulx beschriebenen Jodobromit.

Die Schmelzpunkte der reinen Komponenten des zweiten Systems sind  $PbCl_2$  495°,  $PbBr_2$  370°,  $PbJ_2$  358°. Die kontinuierliche Erstarrungskurve des binären Systems  $PbCl_2-PbBr_2$  ist ziemlich genau die geradlinige Verbindung der Schmelzpunkte der Komponenten. Die beiden anderen Systeme sind nur sehr begrenzt mischbar, die Punkte für die gesättigten Mischkrystalle liegen fast bei 0 bzw. 400 %. Im System  $PbBr_2-PbJ_2$  gehen die beiden Äste der Erstarrungskurve fast geradlinig von den Schmelzpunkten der Komponenten zum eutektischen Punkt bei 49 Mol.-%  $PbJ_2$  und 256°, im System

 $PbCl_2$ - $PbJ_2$  verläuft der von 100 %  $PbCl_2$  ausgehende Ast etwas gekrümmt steil nach dem eutektischen Punkt bei 77 Mol.-% PbJ2 und 306°. In dem ternären System steigt die ternäre Erstarrungskurve an dem Eutecticum bei 306° steil zu einem Temperaturmaximum 325° und senkt sich dann wieder nach dem anderen Eutecticum bei 256°. Das von der Seite PbCl2-PbBr2 ausgehende Flächenstück  $\psi$  verläuft ziemlich gleichmäßig nach der ternären Erstarrungskurve hin, während das andere  $\varphi$  eine starke Wölbung zeigt. »Es treten keine ternären Mischkrystalle auf; als feste Phasen sind nur binäre Mischkrystalle (PbCl2, PbBr2) und PbJ2 möglich. Erstere bilden sich primär aus solchen innerhalb  $\psi'$ , letzteres primär aus solchen innerhalb  $\varphi'$ , und sekundär gelangen bei allen Schmelzen innerhalb des Konzentrationsdreieckes beide Krystallarten gleichzeitig zur Abscheidung. Während oberhalb 495° sämtliche Mischungen flüssig sind, befinden sich in dem Temperaturintervall von 495° bis 256° ternäre Schmelzen einerseits mit binären Mischkrystallen, andererseits mit festem PbJ2 und schließlich auch mit beiden festen Phasen im Gleichgewicht. Unterhalb 256° ist endlich jede Schmelze zu einem Aggregat von binären Mischkrystallen und PbJ2 erstarrt. Innerhalb der beobachteten Temperaturgrenzen haben diese Untersuchungen keinerlei Anhalt dafür gegeben, daß von  $PbJ_2$  noch eine dem Chlorid und Bromid entsprechende rhombische Modifikation vorkommt.

Ref.: Arthur Schwantke.

45. Paul Fischer (in Göttingen): Untersuchungen über Deformationen in einigen mimetischen Krystallen. (Neues Jahrb. f. Min. usw. Beil.-Bd. 32, 1911, 1—48. Mit 13 Fig.).

I. Neutrales Ammoniumsulfat. Durch langsame Verdunstung gesättigter Lösungen, aus denen durch Sieden alle Luft vertrieben war, in dem durch Chlorcalcium gleichmäßig trocken gehaltenen Krystallisierraum wurden flächenreiche, nach {010} dicktafelförmige wasserklare Krystalle erhalten. Aus heißen unterkühlten Lösungen scheiden sich Durchwachsungsdrillinge nach {110} aus. Die einfachen Krystalle zeigen eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {001}

und eine sehr unvollkommene nach {100}.

Sowohl durch Erhitzen wie durch Pressen erhält man Zwillingsstreifung, die durch eine Schiebung hervorgebracht wird, charakterisiert durch die Gleitsläche  $K_1 = (440)$  und die zweite Kreisschnittebene  $K_2 = (4\bar{3}0)$ , sodaß h k l übergeht in h'k'l' = h + k: 3h - k: -2l, so werden also die Flächen  $(4\bar{4}0)$ , (044), (024),  $(4\bar{3}0)$ ,  $(4\bar{3}0)$ , (444), (004) zu (040),  $(4\bar{4}\bar{2})$ ,  $(4\bar{4}\bar{1})$ , (400),  $(4\bar{3}0)$ ,  $(44\bar{4})$ , (004). Eine zweite Zwillingslamellierung erhält man beim Erwärmen und Pressen nach der Gleitsläche  $K_2 = (430)$ . Beim Pressen erhält man beide Schiebungen gleich leicht, während beim Erwärmen die Lamellen nach (440) stets vorherrschen. Aus  $K_1: K_2 = 88^048'$  findet man  $\sigma = 4.022$ , s = 0.0409.

Schmelzversuche ergaben, daß der Schmelzpunkt des  $(NH_4)_2SO_4$  bei wahr-

scheinlich nicht sehr hohem  $NH_3$ -Druck nicht unter 312° liegt.

II. Neutrales Kaliumsulfat. Aus der freie  $H_2SO_4$  enthaltenden Lösung krystallisierten nach  $\{010\}$  tafelige Krystalle, die im Aussehen den Krystallen des  $(NH_4)_2SO_4$  ähnlich sind. Aus der geringen Neigung der in den beim Erwärmen zersprungenen Krystallen entstandenen Lamellen ist anzunehmen, daß die Schiebungen nach den fast aufeinander senkrechten Kreisschnittebenen (110) und (130) vor sich gehen. Die Verschiebung der zweiten Kreisschnittebene beträgt 48', daraus folgt  $\sigma = 4.0070$  und e = 0.043962.

III. Triammoniumdisulfat. Verf. wählt eine neue, dem pseudohexagonalen Charakter der Krystalle mehr entsprechende Aufstellung, indem die Basis dieselbe bleibt, die frühere Fläche (30 $\overline{1}$ ) zur yx-Ebene und die frühere Fläche (111) zu (112) wird. Seine Messungen liefern dann das Axenverhältnis  $a:b:c=1,7373:1:3,8810; \beta=89^{\circ}13'$ .

Der Habitus der Krystalle ist sehr von der Zusammensetzung der Mutterlauge abhängig und ändert sich während der Krystallisation durch die dadurch bewirkte Konzentrationsänderung. Die optische Untersuchung ergab die Brechungsexponenten:

	Li	Na	Tl
α	4,4944	4,4959	4,5040
β	4,4964	1,5021	1,5091
y	1,5230	1,5276	1,5355

Daraus berechnet sich für Na-Licht  $2V = 58^{\circ}8'$ , gemessen wurde  $2E = 82^{\circ}45'$ , entsprechend  $2V = 52^{\circ}42'$ . Horizontale Dispersion, wahre Neigung der ersten Mittellinie zur c-Axe im spitzen Winkel  $\beta = 47^{\circ}29'$ .

Beim Erwärmen entstehen zunächst Zwillingslamellen nach der Gleitfläche  $K_1=(310)$ , die zugehörige Grundzone ist  $\sigma_2=[110]$ . Die Fläche (hkl) geht über in (h'k'l')=(h+3k:h-k:-2l) und es wird (001), (112), (112), (111), (111), (023) zu (001), (101), (112), (201), (114), (313). Die Schiebungsrichtung  $\sigma_1$ , die zweite Kreisschnittebene  $K_2$  und die Ebene der Schiebung sind irrational. Aus  $K_1:K_2=89^\circ$ 17'55" folgt  $\sigma=1,0123$  und s=0,02445. Die Zwillingsbildung nach (310) wurde auch an Krystallen beobachtet, in denen die Zwillingsbene auch Verwachsungsfläche ist; daneben werden noch Viellinge von drei verschiedenen Typen beschrieben. Beim Erwärmen entsteht ferner noch eine Zwillingsbildung zweiter Art durch Bildung von Lamellen infolge einer einfachen Schiebung nach [110] mit  $K_2=(310)$ , also reziprok zur vorigen. Auch an einigen Krystallen konnte eine natürliche Zwillingsbildung nach diesem zweiten Gesetz beobachtet werden. Beide Zwillingsstreifungen lassen sich auch mechanisch erzeugen und auch ihr Auftreten beim Erwärmen ist auf mechanische Ursachen zurückzuführen.

Die Untersuchungen über den Übergang in die hexagonale Modifikation ergaben, daß dieser sowohl physikalisch wie geometrisch unstetig vor sich geht. Die Umwandlung ist mit einer molekularen Zwillingsbildung verbunden, sodaß die Flächen der neuen Modifikation nicht nur eine neue Lage haben, sondern auch ganz andere krystallographische Eigenschaften haben können. Der Übergang in die einaxige Modifikation (optisch bei etwa 134°) ist mit einer Wärmeabsorption verbunden, bei Rückbildung tritt zwischen 135° und 124° Wärmeabgabe ein.

IV. Trikalium disulfat. Die Krystalle sind isomorph mit den vorigen. Bei der gewählten Neuaufstellung werden die bisherigen Flächen (001), (400), (401), (411), (411), (411), (411), (201), (401), (411), (411), (223). Aus den gemessenen Winkeln berechnet sich das Axenverhältnis a:b:c=4,7224:4:3,7668;  $\beta=90^{\circ}11\frac{1}{2}'$ . Brechungsindizes für Na-Licht  $\alpha=1,4793$ ,  $\beta=1,4899$ ,  $\gamma=1,5259$ . Horizontale Dispersion, Neigung der negativen spitzen Mittellinie zur c-Axe im spitzen Winkel  $\beta=33^{\circ}46'$ . Axenwinkel für Na-Licht gemessen in Luft 2E= etwa  $83^{\circ}50'$ , in Öl  $(n_D=4,605)$   $2H=54^{\circ}3'$ , daraus 2V= etwa  $63^{\circ}22'$ , bzw.  $2V=60^{\circ}42'$ . Aus den Brechungsindizes folgt  $2V=58^{\circ}4'$ .

Beim Erwärmen entstehen auch hier Zwillingslamellen, und die gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, daß auch hier dieselben zwei Gesetze nach

(310) und [110] vorliegen (aus  $K_1: K_2 = 89^{\circ}40'20''$  folgt hier  $\sigma = 4,0052$ , s = 0,0115), die auch als Zwillingsbildungen an den natürlichen Krystallen gefunden wurden.

V. Chlorsaures Kali. Die besten Krystalle wurden erhalten (in 8 Monaten) durch Anwendung ganz flacher Krystallisierschalen unter Konstanthalten der Flüssigkeitshöhe von 4 cm durch Zugießen gesättigter Lösung von genau der gleichen Temperatur des Krystallisierraumes. Die optische Bestimmung ergab für Na-Licht  $\alpha=4.40835$ ,  $\beta=4.51670$ ,  $\gamma=4.52335$ . Horizontale Dispersion,  $v>\varrho$ , Neigung der negativen spitzen Mittellinie zur c-Axe im stumpfen Winkel  $\beta=35^{\circ}48'$ . Axenwinkel in Öl  $(n_D=4.605)$   $2H=25^{\circ}34'$  für Na-Licht, in Luft  $2E=42^{\circ}8'$ , daraus  $2V=27^{\circ}24'$ , aus den Brechungsindizes berechnet  $2V=26^{\circ}47'30''$ .

An dieser Substanz sind so viele Deformationen zu beobachten wie kaum an einer anderen.

Deformation  $\alpha$ . Beim Pressen eines Krystalls zwischen zwei auf (101) und (101) aufgelegten Korkbacken entstehen Lamellen durch einfache Schiebungen mit  $K_1 = (100)$  und  $K_2 = (001)$ , also  $\sigma_2 = [100]$ ; alle Flächen (hkl) gehen über in (hkl). Ein ursprüngliches Pseudorhomboëder gibt wieder ein gleiches Pseudorhomboëder. Die Gleitfläche (100) ist eine Fläche des nächsten stumpferen Pseudorhomboëders. Dies ist eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Kalkspat, mit dessen Winkel von  $74^{\circ}55'$  auch der Winkel des Pseudorhomboëders  $\{110\}\{001\}$ .von  $74^{\circ}37'$  übereinstimmt. Auch die Schiebungsgrößen stimmen überein.

$$K_1: K_2$$
  $\sigma$   $s$   $KClO_3$   $70^{\circ}$   $48'$   $''$   $4,420$   $0,716$   $Kalkspat$   $70^{\circ}$   $51'$   $48''$   $4,405$   $0,693$ 

Deformation  $\beta$ . Preßt man kurze dicke Krystalle senkrecht zu (004) zwischen Korkbacken und verschiebt dann während des Druckes die (004) anliegende in der Richtung —  $\dot{a} \rightarrow + \dot{a}$ , so erfolgt eine Translation nach (004) mit der Translationsrichtung —  $\dot{a} \rightarrow + \dot{a}$  für den oberen Teil des Krystalls. Verschiebt man die Korkbacken in entgegengesetzter Richtung, so erleiden die Krystalle bis zur Zertrümmerung keine merkliche Veränderung«.

Deformation  $\alpha_1$ . Preßt man in derselben Weise, aber ohne besonderen Druck senkrecht (001), so entsteht neben der Translation auch noch Zwillingsbildung durch einfache Schiebung nach (001), die bei natürlichen Zwillingen sehr häufig vorkommt, deren charakteristischer Silberglanz auch an den künstlichen Zwillingen auftritt.

Deformation  $\gamma$ . Preßt man mitten auf (001) eines dicktafeligen Krystalls einen Glasstab, dessen Längsrichtung mit der Axe  $\bar{b}$  zusammenfällt, so wird die vordere Hälfte des Krystalles um  $\bar{b}$  nach oben gebogen, während die hintere Hälfte vollkommen unverändert bleibt. Die nicht in der Klinozone liegenden Flächen der gebogenen Hälfte zeigen feine Streifung parallel ihren Kanten mit der Basis. In der entgegengesetzten Richtung findet die Biegung nicht statt, es ist eine »einseitige Biegung«, bedingt durch eine nur nach einer Richtung mögliche Translationsfähigkeit nach (001).

Deformation  $\delta$ . Beim Pressen in der Richtung der Orthoaxe entsteht an den betroffenen Ecken durch Translation nach der Pseudorhomboëderfläche (110) eine Verbiegung dieser Fläche und auf (001) und (110) feine Streifung parallel ihrer Kante mit (110). Diese Streifung erscheint gelegentlich auch an

entfernteren Stellen und weist auf eine einfache Schiebung hin, für die  $K_1 = (4\bar{1}0)$  und  $\sigma_2 = [4\bar{1}0]$  ist; die Fläche (hkl) geht dabei über in (khl). Aus  $K_1: K_2' = 74^{\circ}30'$  ergibt sich  $\sigma = 4.389$ , s = 0.6692.

Deformation  $\delta_1$ . Neben der vorigen Deformation entsteht beim Pressen  $\underline{1}$  (010) auf den Prismenflächen noch eine andere Art von Streifen, deren Richtung mit den Polkanten des Pseudorhomboëders etwa gleiche Winkel bildet. Die Schiebung verläuft in der Richtung der Kante [110] von der spitzen zur stumpfen Ecke des Pseudorhomboëders. Vielleicht ist die irrationale zweite Kreisschnittebene der vorigen Deformation hier die Fläche, nach der die Schiebung erfolgt. Die gemessenen und die für die reziproke Deformation zu  $\delta$  mit [110] als Schiebungsrichtung und (110) als zweiter Kreisschnittebene berechneten Winkel weichen etwas voneinander ab.

Die Schlagfiguren auf (001) sind ähnlich denen auf (100) des Kalkspates, in den Schlagfiguren auf (110) herrschen die Spaltrisse nach (001) und (110) vor, auch sind stets Diagonalstreifungen nach der Schiebung  $\delta_1$  vorhanden. Beim Ritzen auf (001) erhält man in der Richtung von der hinteren zur vorderen Ecke viel Pulver und einen gesiederten Ritz, in der entgegengesetzten Richtung eine glatte Rille. Ein ähnlicher Unterschied ergibt sich auch auf den Prismenslächen.

Bei 255° erleidet das monokline KClO<sub>3</sub>, unter vorausgehender feiner Zwillingslamellierung nach (001) eine reversible Umwandlung in eine rhombische Modifikation.

Ref.: Arthur Schwantke.

46. M. Henglein (in Karlsruhe): Krystallographische Beiträge zur Kenntnis der Schwerspäte des Freiberger Bergreviers (N. Jahrb. f. Min. usw. 1911, Beil.-Bd. 32, 71—100). Mit 4 Tafel und 6 Figuren.

Der Schwerspat bildet den Hauptbestandteil der barytischen Bleierzformation, der jüngsten unter den Freiberger Gängen, worin die Gangarten hauptsächlich Schwerspat, Flußspat und Quarz oder Hornstein nebst Kalkspat sind und die Erze in erster Linic silberhaltiger Bleiglanz, Rotgültigerz, Glaserz, Pyrit, Markasit, Kupferkies, Chloanthit, Zinkblende und Fahlerz. Die an den Freiberger Baryten bisher beobachteten Formen sind: A. Typische Formen:  $c\{001\}, b\{010\},$  $a\{100\}, m\{110\}, h\{540\}, \eta\{320\}, \lambda\{210\}, \chi\{130\}, L\{140\}, \varphi\{012\}, Y\{023\},$  $o\{011\}, i\{021\}, w\{106\}, i\{104\}, g\{103\}, e\{308\}, d\{102\}, u\{101\}, D\{302\}, a\{101\}, a\{10$  $v\{115\},\ q\{114\},\ f\{113\},\ r\{112\},\ x\{111\},\ \delta\{414\},\ y\{122\},\ \mu\{124\},\ r,\{614\},\ r\{405\}.$  B. Nicht typische Formen:  $N_{1}\{0.5.12\},\ b_{11}\{1.0.30\},\ s_{11}\{1.0.30\},\ s_{12}\{1.0.30\},\ s_{13}\{1.0.30\},\ s_{14}\{1.0.30\},\ s_{14}$  $\Omega_{1}(18.0.7), \Gamma(1.8.12), W_{1}(159), \delta_{1}(137), Q_{1}(1.1.27), \Xi_{1}(1.2.44), \zeta_{1}(3.16.12).$ Die beschriebenen Kombinationen verteilen sich auf folgende Fundorte: 1. Grube »Himmelsfürst«: cmbdor, \( \zeta\_{"}, cdor, cmdo, cdom, cdo; \) 2. Grube »Junge Hohe Birke«:  $cLm\eta \lambda baudloxrfy\mu \delta \Gamma$  (von Pfaff früher beschrieben), cdombz; 3. Grube > Kurprinz«, Großschirma: cmlbudzog, cmnbzduos, caowlduz; 4. Grube »Beihilfe«, Halsbrücke: cmudola, cmbhyloduz, cm  $\lambda \chi \eta b o u d y z r$  (von Düsing beschrieben), c d l u b o z (437) (459) (ebenfalls von Düsing beschrieben), cmabdlovqxy, cablqmxlduoirx, cmduobrx; 5. Grube »Lorenz Gegentrum«, Halsbrücke: Bündel von seidenglänzenden Nadeln längs der Brachydiagonalen, der sogenannte »Stangenspat«; 6. Grube »Himmel $fahrt < cduoxmba, cdo, cdelomab \Gamma$  bzw. Vizinale zu Y,  $cfxqduabom\lambda n\eta y$ . cabmd; 7. Grube »Beschert Glück«, Zug hinter den drei Kreuzen: cod, cmablodzry, cdlwbomfqv und die unsicheren Formen {1.0.30}, {18.0.7}, {0.5.12}, {1.1.27}, {1.2.44}, {19.0.48} (beschrieben von Düsing); 8. »Neue Hoffnung Gottes « zu Bräunsdorf: cod; 9. Grube »König David « bei Falkenberg

an der Bobritsch: Gebänderte Stufe mit dichtem muscheligem Bruch; 10. Grube »Einigkeit«, Brand: codmx; 11. andere Fundorte des Freiberger Reviers: Radegrube bei Burkersdorf: fleischroter derber Baryt; »Unterhaus Sachsen Fdgr.«: Krystalle ähnlich denen von 12, der flächenreichste cmedruo; Segen Gottes Erbstollen zu Gersdorf: länglich rechtwinkelige vierseitige Tafeln mit undeutlich scharf zugeschärften Endflächen und kleine flockige Partien von fleischrotem Schwerspat; 12. Krystalle aus den Burgker Kohlengruben bei Dresden: I. bληmχodurzy, II. mχλabodzfy, III. cmbodurz, IV. mχbodzy, V. mχλboYdzrfy.

Die häufigsten Formen des Freiberger Reviers sind demnach  $c\{001\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $x\{111\}$  und  $u\{101\}$ . Die angestellten Analysen zeigen, daß ein wesentlicher Kalkgehalt im Freiberger Schwerspat nicht vorkommt, und daß daher die Annahme des krummschaligen Baryts (Werner) als »Kalkbaryt« von Breithaupt auf einer irrtümlichen Analyse infolge von beigemengtem Kalkspat beruhen muß.

Im zweiten Teile der Arbeit werden sämtliche am Schwerspat beobachteten Formen auf Grund des Goldschmidt'schen Komplikationsgesetzes diskutiert und in einer Winkeltabelle zusammengestellt. Es ergeben sich 100 typische Formen:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $\tau\{410\}$ ,  $\beta\{310\}$ ,  $\lambda\{210\}$ ,  $h_{i}\{740\}$ ,  $II\{530\}$ ,  $\eta$  (320), e, (430), h (540), m (110), H, (450), M (570), N (230), n (120), S, (370),  $\chi$ ,  $\{520\}$ ,  $\chi\{430\}$ ,  $L\{440\}$ ,  $E\{450\}$ ,  $S\{014\}$ ,  $A\{013\}$ , M,  $\{025\}$ ,  $\varphi\{012\}$ ,  $\varepsilon$ ,  $\{035\}$ ,  $Y\{023\}, j, \{034\}, o\{011\}, i\{021\}, \psi\{031\}, x\{041\}, W\{108\}, w\{106\}, \sigma\{105\},$  $l\{104\}, g\{103\}, e\{308\}, x\{205\}, d\{102\}, V\{508\}, O(203\}, i, (304), x\{405\},$  $F_{i}(506), u(101), \varepsilon, (605), u_{i}(403), D(302), U(201), k(118), P(116), v(115),$  $q\{114\}, f\{113\}, c'\{337\}, r\{112\}, l,\{335\}, R\{223\}, \{334\}, x\{111\}, v,\{332\},$  $p_{\eta}\{221\}, p\{441\}, \delta\{414\}, \omega\{313\}, \nu\{212\}, \Sigma\{121\}, \Phi\{131\}, T\{141\}, \psi\{166\},$  $Q\{155\}, q\{144\}, j\{133\}, y\{122\}, b\{344\}, \gamma, \{322\}, m, \{211\}, s\{132\}, \xi\{142\},$  $Z_{i}\{152\}, \iota\{136\}, \mu\{124\}, \tau_{i}\{324\}, \Delta\{524\}, \gamma\{312\}, \zeta_{i}\{163\}, q_{i}\{342\}, x_{i}\{123\},$  $\lambda$ , {213},  $\mathcal{A}$ {362},  $\mathcal{F}$ {146},  $\eta$ , {196},  $\pi$ {137},  $\mathfrak{r}$ , {614},  $\mathfrak{h}$ {128},  $\mathfrak{t}$ {364},  $\mathfrak{r}$ {154},  $X\{15.3.10\}, \rho, \{267\}.$  Ferner 81 unsichere Formen: 9,  $\{10.1.0\}, 9\{910\},$  $\mathcal{G}_{n}$ {710},  $\beta_{n}$ {610},  $\lambda_{n}$ {13.7.0},  $D_{n}$ {7.11.0},  $n_{n}$ {10.23.0},  $L_{n}$ {290},  $A_{n}$ {0.1.20},  $A_{n}^{\prime}\{0.1.16\}, \alpha\{0.1.12\}, \alpha\{0.18\}, N,\{0.5.12\}, T,\{0.79\}, B\{0.56\}, \epsilon\{0.89\}, \Omega\{0.51\},$  $\mathfrak{C}\{0.11.2\}, o, \{0.71\}, g\{0.10.1\}, \Psi\{1.0.50\}, B, \{1.0.44\}, b, \{1.0.40\}, b, \{1.0.30\},$  $c_{1}(1.0.25), c_{1}(1.0.22), K_{1}(1.0.13), K(109), W_{1}(107), U_{1}(4.0.11), s_{1}(19.0.48),$  $V, \{307\}, u, \{23.0.24\}, \Omega, \{18.0.7\}, P, \{1.1.46\}, P, \{2.2.63\}, Q, \{1.1.27\},$  $Q_{n}\{1.1.26\}, i\{1.1.25\}, e\{1.1.20\}, j\{1.1.10\}, H\{119\}, p,\{117\}, B_{n}\{227\},$  $r_{1}$ ,  $\{6.6.13\}$ ,  $\{772\}$ ,  $\{4.51\}$ ,  $\{4.15.15\}$ ,  $\{4.15.15\}$ ,  $\{4.177\}$ ,  $\{4.177\}$ ,  $\{4.195\}$ ,  $\mathfrak{m}\{276\}, G\{153\}, \sigma,\{11.5.55\}, \delta,\{137\}, \mu,\{157\}, \mathfrak{n}\{718\}, W,\{159\}, \Gamma\{1.8.12\},$  $\omega_{1}(12.4.9), b_{1}(28.7.24), \Gamma_{1}(28.7.16), g_{1}(3.4.10), \pi_{1}(56.8.35), \pi_{1}(55.11.30),$  $Y, \{11.3.8\}, l_n \{14.2.9\}, \Theta \{176\}, \varphi, \{2.5.11\}, \Delta, \{7.17.16\}, \Sigma \{1.19.18\},$  $\Theta_{1}(1.23.20), \Xi_{1}(1.2.40), \Xi_{1}(1.2.44), \Theta_{1}(1.25.27), \pi_{11}(10.1.7), \zeta_{11}(3.46.42),$  $\psi$ , {15.5.12},  $\varkappa$ , {5.0.13}, w, {2.0.13}. Ref.: Arthur Schwantke.

47. O. Mügge (in Göttingen): Über die Mikrostruktur des Magnetits und verwandter Glieder der Spinellgruppe und ihre Beziehungen zum Eisenoxyd (Neues Jahrb. f. Min. usw. 1911, Beil.-Bd. 32, 491—534. Mit 6 Tafeln und 3 Figuren).

Beim Erhitzen in einer Schmelze von saurem schwefelsauren Kali zeigen Platten und natürliche Krystalle von Magnetit eigentümliche Erscheinungen, die

schon von F. Becke beobachtet und vom Verf. eingehend untersucht wurden. In Schmelzen, die noch wenig freie Schwefelsäure abgegeben haben, werden die Krystalle nur schwach angegriffen, erhitzt man aber die Schmelze vorher so lange, daß sie nur noch wenig freie H2SO4 enthält, so wird der Magnetit sehr kräftig unter Aufschäumen und Braunrotfärbung der Schmelze angegriffen. Manche Platten sehen nur wie gefirnißt, andere wie bestäubt aus, manche zeigen beiderlei Partien miteinander. Mit Vertikalilluminator betrachtet, reflektieren die gefirnißten Partien ziemlich lebhaft, die bestäubten dagegen erscheinen rauh und matt. Anders ist es aber, wenn man diese im schräg reflektierten Licht betrachtet. Hier schimmern drei Gruppen von Flecken und Feldern auf der Oktaëderfläche zu drei verschiedenen Zeiten, wenn je eine der Oktaëderkanten zur Einfallsebene des Lichtes senkrecht liegt. Bei stärkerer Vergrößerung sieht man kleine Lichtpunktchen reihenförmig je parallel der betreffenden Oktaëderkante angeordnet. Die Schärfe der Felderteilung ist an Platten verschiedener Herkunft verschieden. Manche Felder schimmern auch in zwei Azimuten. Die Würfelflächen zeigen vier Reflexfelder, die je in einem Azimut schimmern, wenn die Kante zum Oktaëder senkrecht zur Einfallsebene des Lichtes liegt. In manchen Fällen sind die Erscheinungen undeutlicher und komplizierter. Die ausführliche Beschreibung muß im Original nachgelesen werden. Eine ähnliche Felderteilung zeigte sich beim Franklinit; bei anderen Gliedern der Spinellgruppe zeigten sich mehr die gewöhnlichen Ätzfiguren. Die Untersuchung der gesirnißten Partien zeigte, daß es sich hier und ganz entsprechend auch an den schimmernden Oberflächen um einen dünnen, fast wachsweichen Überzug handelt, dessen nähere Untersuchung es sehr wahrscheinlich macht, daß es sich um neugebildetes Eisenoxyd in Form von Eisenglanz handelt, das sich beim Schmelzen auf der Oberfläche des Magnetits in sehr feinen Blättchen von bestimmter Orientierung gebildet hat und aus dem Magnetit selbst entstanden ist. Mit diesen künstlichen Produkten wurden dann in analoger Weise die natürlichen Verwachsungen und die Martit-Pseudomorphosen untersucht. Das Resultat ist, daß die Reflexe, die in den geätzten Feldern im Gegensatz zu der Einlagerung der Eisenglanztäfelchen in den natürlichen Verwachsungen auf eine Einlagerung der Eisenglanzblättchen den Granatoderflächen zu deuten scheinen, nur Scheinreflexe sind und daß die Blättchen tatsächlich auch hier parallel den Oktaëderslächen eingelagert sind. Zum Schluß wurde auch der umgekehrte Vorgang der Bildung des Magneteisens durch Erhitzen des Eisenglanzes untersucht, wozu sich am besten die Täfelchen aus dem Carnallit eigneten. Es zeigte sich hierbei die auffallende Erscheinung, daß sich in den durch Erhitzen magnetisch gewordenen schwarzen und braunen Blättchen Lamellen einstellen, die durchaus nach dem optischen Verhalten dem ursprünglichen Eisenglanz entsprechen, aber eine ganz andere Orientierung haben und meist senkrecht zu den ursprünglichen Begrenzungslinien, seltener parallel, verlaufen. Man kann sich ihre Bildung erklären, indem man annimmt, daß der neugebildete Magnetit eine orientierte Lage zum ursprünglichen Eisenglanz annimmt und daß dann die durch Rückbildung wieder entstehenden Eisenglanzlamellen wieder eine gesetzmäßige Orientierung zu den Flächen des Magnetits annehmen.

Zusammenfassend schreibt der Verf. am Schluß:

>An der Luft oder in Stickstoff bis zur Temperatur des Erweichens von Quarzglas (etwa 4500°) erhitzter Eisenglanz gibt einen Teil seines Sauerstoffes ab und es entsteht ein aus Magnetit oder aus einem Gemisch mehrerer Oxyde bestehender schwarzer, stark magnetischer Schmelzkuchen. Bei Gegenwart redu-

zierender Substanzen erfolgt die Abgabe von Sauerstoff schon von 700° an und das Produkt ist gesetzmäßig zum ursprünglichen Eisenglanz orientiert, schwarz bis hell bräunlichgrau, durchsichtig, isotrop und stark magnetisch. Dieses, dem Magnetit mindestens sehr ähnliche Desoxydationsprodukt oxydiert sich schon bei geringem Erhitzen an der Luft wieder zu Eisenglanz, dessen krystallographische Orientierung entweder gleich der des ursprünglichen oder eine durch Vermittelung des Desoxydationsproduktes gesetzmäßige zum ursprünglichen Eisenglanz ist, indessen bei mehrfacher Wiederholung der Reduktion und Oxydation eine (vermutlich nur scheinbar) regellose werden kann.«

>Eine Oxydation zu rotem Eisenoxyd erfährt auch der natürliche Magnetit, sehr schnell beim Erhitzen an der Luft in Abwesenheit reduzierender Substanzen, und zwar vollständig in feinem Pulver, nur oberflächlich in kompakten Krystallen; viel langsamer verläuft diese Oxydation bei niederen Temperaturen und führt auch hier zu einer regelmäßigen Stellung des Eisenglanzes (in den meisten Martiten).

>Eine solche oberflächliche Oxydation findet auch in Schmelzen von saurem, schwefelsaurem Kali bei etwa  $700^{\circ}$  statt und auch hier ist die Stellung des neugebildeten Eisenglanzes eine gesetzmäßige und sie verrät durch die in größeren und kleineren Feldern parallele Stellung der äußerst feinen Eisenglanzblättchen, daß auch in den scheinbar unveränderten und einheitlichen Magnetikrystallen schon Inhomogenitäten vorhanden sind, die am ehesten durch die Annahme erklärlich erscheinen, daß der Magnetit eine feste Lösung von  $Fe_2O_3$  in regulärem FeO vorstellt, die aber in langsamer Entwicklung und weiterer Oxydation der Entwicklungskomponente FeO begriffen ist. Durch andauerndes Erhitzen scheint diese Entmischung unter Bildung größerer Individuen von  $Fe_2O_3$  gefördert zu werden. «

Die Struktur des Magnetits würde darnach etwa zu vergleichen sein der der sogenannten anomalen Mischkrystalle, etwa der leicht sich trübenden, zuletzt von Johnsen (s. d. Zeitschr. 41, 524) beschriebenen Eisensalmiakkrystalle. Beides sind etwa grob-disperse, und zwar krystalline Systeme, und die völlige Undurchsichtigkeit des natürlichen Magnetits mag mit seiner Inhomogenität zusammenhängen (mehr Trübheit sein).«

»Bei den künstlichen neuerdings hergestellten magnetischen Legierungen wird die Ursache der Magnetisierbarkeit von A. D. Ross und R. C. Gray in der Bildung fester Lösungen gesucht. Dieser Gruppe von Körpern würde sich nach den vorstehenden Untersuchungen also auch der Magnetit anschließen, und da erscheint es hinsichtlich der Orientierung des  $Fe_2O_3$  im Magnetit bemerkenswert, daß unter der mit den Beobachtungen am besten übereinstimmenden Annahme, daß der beim Zerfall entstehende Eisenglanz mit seiner Basis parallel den vier Oktaëderslächen liegt, die magnetischen Ebenen beider Krystalle parallel sind.«

» Anhaltspunkte für eine mehrfach behauptete Zustandsänderung des  $Fe_2O_3$  während seiner Abkühlung von hoher Temperatur wurden nicht gefunden, speziell auch keine Anzeichen für den von Königsberger und Reichenheim aus der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit erschlossenen Zerfall einheitlicher Eisenglanzkrystalle in Aggregate solcher (ohne vorübergehende Änderung der chemischen Zusammensetzung). «

Ref.: Arthur Schwantke.

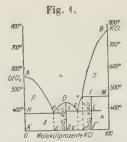
48. Hermann Brand (in Berlin): Das ternäre System Cadmiumchlorid-Kaliumchlorid-Natriumchlorid (Neues Jahrbuch f. Min. usw. Beil. 1911, 32, 627—700. Mit 8 Taf. u. 13 Fig.). Hierzu 4 Textfiguren.

Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe sind CdCl<sub>2</sub> 562°, KCl 774°, NaCl 798°. Im System CdCl2-KCl finden sich zwei Doppelsalze CdCl2. 4 KCl und CdCl. KCl. Ersteres bildet sich beim Abkühlen von 461° an durch Umsetzung von primär krystallisiertem KCl mit der Schmelze. Der Rest der Schmelze erstarrt bei 390° zu einem eutektischen Gemenge beider Doppelsalze mit etwa 63 Mol.-% KCl. Das Doppelsalz CdCl2. KCl besitzt einen kongruenten Schmelzpunkt von 431°, dem im Diagramm ein ausgeprägtes Maximum der Krystallisationskurve entspricht. Bei 382° liegt ein eutektischer Punkt zwischen diesem Doppelsalz und CdCl<sub>2</sub> mit etwa 34 Mol.-% KCl. Das System CdCl<sub>2</sub>—NaCl bildet ein Doppelsalz CdCl2. 2 NaCl von 4250 an durch Umsetzung von primär gebildetem NaCl mit der Schmelze. Bei 3920 liegt ein eutektischer Punkt zwischen Doppelsalz und CdCl<sub>2</sub> mit 45 Mol.-% NaCl. Das System KCl-NaCl bildet kein Doppelsalz, sondern Mischkrystalle in allen Verhältnissen. Die Krystallisationskurve zeigt ein Minimum bei 654° mit 50 Mol.-% NaCl. Die festen Mischkrystalle zerfallen bei der Abkühlung im Bereich einer Kurve, die ein Maximum bei etwa 400° hat, in Gemenge von KCl und NaCl. In den Fig. 1 bis 3 sind die Konzentrations-Temperatur-Diagramme nach Fig. 4-3 des Verf.s wiedergegeben. (Siehe nächste Seite.)

Von den drei Doppelsalzen besitzt also nur das eine,  $CdCl_2$ . KCl einen kongruenten Schmelzpunkt, während die beiden anderen  $CdCl_2$ . 4KCl und  $CdCl_2$ . 2NaCl einen inkongruenten Schmelzpunkt haben und sich beim Erhitzen in flüssiges  $CdCl_2$ . KCl und krystallisiertes 3KCl bzw. in flüssiges  $CdCl_2$  und krystallisiertes 2NaCl spalten. Es ergeben sich für das ternäre System sechs Krystallarten, durch die sich zu je dreien das vorliegende System auf drei voneinander verschiedene

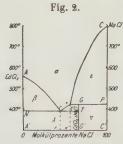
Arten in vier ternäre Teilsysteme zerlegen läßt.

Da das Auftreten einer inkongruent schmelzenden Verbindung in einem ternären System bisher noch nicht untersucht wurde, so gibt Verf. an der Hand von räumlichen und ebenen graphischen Darstellungen zunächst eine allgemeine Ableitung der verschiedenen Fälle; A. Ternüres System mit einem Doppelsalz mit kongruentem Schmelzpunkt. B. Ternäres System mit einem Doppelsalz mit inkongruentem Schmelzpunkt. 4. Die Krystallisationsfläche & der Verbindung D liegt in den beiden durch den Schnitt & (gelegt durch die der Verbindung D entsprechende Temperaturaxe und die Axe im dritten Dreieckspunkt) entstandenen Teildiagrammen. 2. Sie liegt nur in dem einen Teildiagramm. Die Ebene & schneidet im Falle A und Bi die Krystallisationsfläche in einer Rückenlinie, in beiden Fällen liegt in jedem Teildiagramm ein ternärer eutektischer Punkt. Im Falle B1 geht von dem der Verbindung D im binären System AC entsprechenden Knickpunkte U (Umsetzungspunkte) der von C ausgehenden Krystallisationskurve nach den auf der Seite von C liegenden ternären eutektischen Punkte  $E_2$  eine Umsetzungslinie, längs der sich die auskrystallisierte Komponente C ganz oder teilweise mit der Schmelze zur Verbindung D umsetzt, bis zu einem Punkte M, über den hinaus eine solche Umsetzung nicht mehr stattsindet, sondern von dem an sich C und D gleichzeitig ausscheiden. Im Falle B2 erstreckt sich die Fläche 3 von der Umsetzungslinie UE2 mit sinkender Temperatur ohne Rückenlinie zum eutektischen Punkte E, des Diagramms ABD. In dem anderen Teildiagramm CBD ist ein ternärer eutektischer Punkt nicht vorhanden, da hier nur die Krystallisationsslächen der Kom-



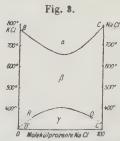
Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus CdCl2 und KCl.

- α Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen,
- β Gleichgewichtsgebiet von CdCl2 und Schmelzen α,
- γ und ε Gleichgewichtsgebiet von Cd Cl2. KCl und Schmelzen α,
- of Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus CdCl2 und CdCl2. KCl,
- $\eta$  (uqLF) Gleichgewichtsgebiet von  $CdCl_2$ . 4 KCl und Schmelzen  $\alpha$ ,
- 3 Gleichgewichtsgebiet von KOI und Schmelzen a,
- ε Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus CdCl2. KCl und CdCl2. 4 KCl,
- x Existenzgebiet von Gemengen aus CdCl2. 4 KCl und KCl.



Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus CdCl2 und NaCl.

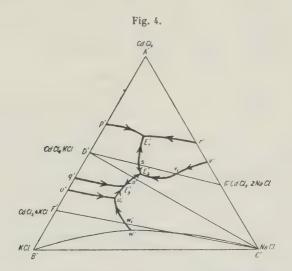
- α Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen,
- $\beta$  Gleichgewichtsgebiet von  $CdCl_2$  und Schmelzen  $\alpha$ ,
- $\gamma$  Gleichgewichtsgebiet von  $CdCl_2$ . 2 NaCl und Schmelzen  $\alpha$ ,
- d Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus CdCl2 und CdCl2.2 NaCl,
- s Gleichgewichtsgebiet von NaCl und Schmelzen α,
- η Existenzgebiet von Gemengen aus NaCl und CdCl<sub>2</sub>. 2 NaCl.



Konzentrations-Temperatur-Diagramm aus den Mischungen von KCl und NaCl.

- α Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen,
- β Existenzgebiet der Mischkrystalle aus KCl und NaCl.
- y Existenzgebiet von Gemengen aus KCl und NaCl.

ponenten B und C in der Grenzkurve  $GE_2$  sich treffen«, — G ist eutektischer Punkt von B und C — »die schon von K ab« — K ist Durchschnittspunkt mit der Ebene  $\mathfrak E$  — »im Diagramm ABD verläuft. Infolgedessen kann auch der Schnittpunkt  $E_2$  der den Stoffen C, B und D entsprechenden Flächen nicht mehr im Diagramm CBD liegen, sondern gehört dem ersten Teildiagramm ABD an. Für die Schmelzen der Systeme CBD ist  $E_2$  Krystallisationsendpunkt; er besitzt indessen nicht die Eigenschaften eines ternären eutektischen Punktes, da die Grenzkurve  $E_2E_1$  kontinuierlich von  $E_2$  bis  $E_1$  zu tieferen Temperaturen sinkt. Hieraus folgt, daß  $E_2$  von den Krystallisationsbahnen der Schmelzen des Gebietes  $D'K'E_2U'$  überschritten wird. Bedingt ist dieses Verhalten dadurch, daß längs der ganzen Erstreckung der Kurve  $UE_2$  die Komponente C sich mit der Schmelze zur Verbindung D umsetzt und daß erst in  $E_2$  die beiden Stoffe C und D zusammen mit B krystallisieren können.«



Konzentrationsdreieck des ternären Systems CdCl2-KCl-NaCl.

Fig. 4 zeigt das Konzentrationsdreieck des ternären Systems nach Taf. XXX des Verf.s. Durch die Linie C'D' zerfällt das System in die beiden ternären Teilsysteme  $CdCl_2-CdCl_2$ . KCl-NaCl und  $KCl-CdCl_2$ . KCl-NaCl, die je eine ternäre Verbindung  $(CdCl_2.2NaCl)$  bzw.  $CdCl_2.4KCl$ ) mit inkongruentem Schmelzpunkt enthalten. Das binäre System  $CdCl_2.4KCl$ ) mit inkongruentem eutektischen Punkt o bei  $378^{\circ}$ . Der Schnitt D'G' entspricht dem Schnitt  $\mathfrak{E}$ . Das binäre System  $CdCl_2$ .  $KCl-CdCl_2$ . 2NaCl zeigt einen eutektischen Punkt s bei etwa  $375^{\circ}$ . Das System  $CdCl_2-CdCl_2$ . 2NaCl zeigt einen eutektischen Punkt s bei etwa  $375^{\circ}$ . Das System  $CdCl_2-CdCl_2$ . KCl-NaCl entspricht dem Fall  $B_1$ . Die Umsetzungslinie ist  $v'\mathfrak{E}_2'$ ,  $v_2'$  entspricht dem Punkte s. Die beiden ternären eutektischen Punkte sind s1 und s2. Das System s3 System s4 Punkt s4 entspricht dem Fall s5. Die Umsetzungslinie ist s6 und s7 entspricht dem Punkte s8. Die Umsetzungslinie ist s9 und s9 unkte s9 unkte s9 unkte s9. Die Umsetzungslinie ist s9 unkte s9 unk

Der Einfluß von Cadmiumchlorid auf die nur bei höheren Temperaturen vorhandene Mischfähigkeit von Kaliumchlorid und Natriumchlorid zeigt sich . . . darin, daß die Entmischungstemperatur in den Schmelzen mit zunehmendem Gehalt an Cadmiumchlorid steigt. Dadurch, daß sich die dritte Komponente an der Bildung der Mischkrystalle beteiligt, bleibt die vollständige Mischfähigkeit auf Schmelzen beschränkt, deren Konzentrationen im Gebiete B'w'C' liegen. Darüber hinaus scheiden sich zwei Arten von kaliumchlorid- oder natriumchloridreichen Grenzmischkrystallen aus, die sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig von den reinen Stoffen unterscheiden. Gleichzeitig krystallisieren diese beiden Krystallarten längs der Grenzkurve  $wu_1$ .

Ref.: Arthur Schwantke.

49. W. Asch und D. Asch (in Berlin): Die Silikate in chemischer und technischer Beziehung, unter Zugrundelegung der seitens der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen preisgekrönten Hexit-Pentit-Theorie nebst Umwandlung derselben in eine allgemeine stereochemische Theorie. 409 Seiten. (Berlin 1911. Verlag von Julius Springer.)

Von dem Inhalt der Abhandlung interessieren uns an dieser Stelle nur die allgemeinen Abschnitte über die Alumosilikate und die damit in Verbindungen stehenden Erörterungen über mineralogische und krystallographische Gegenstände.

Die bisherigen Theorien über die Konstitution der Silikate werden zunächst von den Verst. einer umfangreicheren Kritik unterzogen und als unbesriedigend befunden. So gilt es z. B. nicht als angängig, die Alumosilikate einfach als Salze einer Kieselsäure, mit Aluminium neben Metall als Vertreter des Wasserstoss, aufzusassen. Auch die Unterscheidung verschiedener Kieselsäuren (Orthokieselsäure, Metakieselsäure usw.) ist aufzugeben und sindet darum keinen Platz in der neuen Theorie. Den Begriss des isomorphen Mischkrystalles, der in den gegenwärtig geltenden Anschauungen über die Konstitution der Silikate eine hervorragende Bedeutung hat, müssen wir in seinem bisherigen Sinne zunächst ausgeben, wenn wir im solgenden in die neue Theorie eindringen wollen. Jene Theorie, welche in den Alumosilikaten Salze von komplexen Aluminiumkieselsäuren sieht, steht am meisten mit den Tatsachen im Einklang; aber die bisherigen Versuche, in die Konstitution dieser komplexen Säuren einzudringen, sind als unzureichend zu bezeichnen.

In der neuen Theorie wird nun der Begriff der komplexen Alumokieselsäure weiter aufgenommen. In den Silikaten spielt nicht bloß die Kieselsäure, sondern auch die Tonerde durchwegs die Rolle einer Säure; beide zusammen bilden komplexe Säuren. Über das Verhältnis der Komponenten in diesen letzteren fehlen bisher bestimmte Vorstellungen. Hier tritt also die neue Theorie ein. Für die Kieselsäure werden zwei Radikale angenommen, deren Konstitution ohne weiteres die beiden folgenden Schemata zeigen:

Ia ist also ein Ring mit sechs Atomen Si, Ic ein solcher mit 5 Atomen. Beide Ringe können weiter  $H_2{\cal O}$  abspalten; Ia geht so schließlich über den Ring Ib.

Der Ring Ib wird als Hexit (Siliziumhexit) bezeichnet; Ia dagegen ist ein Hydrohexit. Dem Radikal Ic entspricht ein Pentit (Siliziumpentit) mit 5 Atomen Si; demgemäß ist das Schema Ic als Hydropentit zu bezeichnen.

Analoges gilt für die Tonerde. IIa ist demgemäß als Hydrohexit, IIc als Hydropentit des Aluminiums zu bezeichnen.

$$O = Si$$

$$O$$

$$OH - Al$$

$$OH -$$

Diese vier Radikale bilden also die Grundlage der neuen Hexit-Pentit-Theorie der Alumosilikate. Sie können etwas einfacher dargestellt werden; an Stelle

von Ia schreiben wir z.B. abgekürzt Ia', an Stelle von IIa in ähnlicher Weise IIa'.

Diese Radikale vermögen in der verschiedensten Weise miteinander unter  $H_2O$ -Austritt zusammenzutreten und wir erhalten auf diesem Wege eine beliebig große Anzahl von komplexen Aluminiumkieselsäuren. Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel:

$$(OH)_{2} = (OH)_{2} + OH - OH + (OH)_{2} = (OH)_{2}$$

$$(OH)_{2} = (OH)_{2} + OH - OH + (OH)_{2} = (OH)_{2}$$

$$(OH)_{2} = (OH)_{2} + OH - OH + (OH)_{2} = (OH)_{2}$$

$$(OH)_{2} = (OH)_{2} + OH + (OH)_{2} = (OH)_{2}$$

$$(OH)_{2} = OH + (OH)_{2} = (OH)_{2}$$

$$(OH)_{2} = OH + (OH)_{2} = (OH)_{2}$$

$$(OH)_{2} = OH + (OH)_{2} = (OH)_{2}$$

oder mit Abkürzung

$$= \underbrace{\begin{array}{c|c} |c|c} |c|c & |c|c \\ |c|c & |c|c$$

Die empirische Zusammensetzung dieser komplexen Säure ist also 9 $H_2O$ . 3 $Al_2O_3$ .12 $SiO_2$ . Beispiele solcher Säuren mit vier Radikalen sind die folgenden:

$$= \underbrace{\begin{array}{c|c} & & & & \\ & Si & Al & Al & Si \\ & & & \end{array}}_{Si} = 10H_2O.6Al_2O_3.12SiO_2; \tag{2}$$

In den Al-Ringen können außerdem noch einzelne Atome durch  $Fe^{\mathrm{III}}$  ersetzt werden.

Von der Möglichkeit, die Ringe in beliebiger Zahl und in der verschiedensten Weise zu kombinieren und dadurch die Anzahl der komplexen Säuren beliebig zu vermehren, wird nun bei der praktischen Anwendung auf die Silikate des Mineralreiches ausgiebiger Gebrauch gemacht. Es ist hier unmöglich, die zahllosen Formeln für die verschiedenen Silikate, welche sich auf dieser Grundlage ergaben, hier mitzuteilen; es sei nur an einigen Beispielen das Verfahren erläutert, das fast für jeden einzelnen Fundort zu einer besonderen Formel führt.

Für die komplexe Säure des Epidots wird aus den Analysen die allgemeine Formel  $20\,H_2\,O$ .  $2\,(6\,R_2\,O_3$ .  $1\,2\,SiO_2)$  abgeleitet, etwa mit der oben unter 2. erwähnten Konstitution. Dabei ist  $1\,2\,R_2\,O_3 = mFe_2\,O_3$ .  $nAl_2\,O_3$ ;  $\frac{4}{5}$  des Wasserstoffes sind durch Ca ersetzt. Einige spezielle Formeln für Epidotvorkommen wollen wir ebenfalls mitteilen:

Bei der Glimmergruppe werden allein 14 verschiedene Radikale aufgezählt, z. B.  $5R_2O_3$ .  $12SiO_2$  oder  $6R_2O_3$ .  $10SiO_2$ , ganz abgesehen vom Bestandteil  $H_2O$  des Säuremoleküls, dessen Berücksichtigung die Zahl der Formeln noch vermehrt. Einige beliebig ausgewählte Beispiele mögen das Endresultat, die eigentlichen Silikatformeln, veranschaulichen:

Muskovit von Nikaria; anal. von Brush und Smith:

$$0.5\,CaO.\,0.5\,MgO.\,1\,K_{2}O.\,2\,Na_{2}O.\,1\,2\,Al_{2}O_{3}.\,2\,0\,SiO_{2}.\,1\,0\,H_{2}O.$$

Muskovit von Oravicza; anal. von Kjerulf:

$$1 MgO. 2 K_2O. 2 Na_2O. 10 Al_2O_3. 2 Fe_2O_3. 32 SiO_2. 9 H_2O.$$

Biotit vom Renchtal; anal. von Killing:

$$11FeO.12,5MgO.5K_2O.1,5Na_2O.10Al_2O_3.2Fe_2O_3.32SiO_2.6H_2O.$$

Für den Leuzit ergibt sich als einfachste Formel  $3\,K_2\,O$ .  $3\,Al_2\,O_3$ .  $1\,2\,SiO_2$ ; die zugehörige Säure entspricht etwa dem Typus 2 (siehe oben), nach Abzug weiterer  $H_2\,O$ -Moleküle.

Die Tschermak'sche Theorie der Plagioklase trifft natürlich nach der neuen Theorie ebenfalls nicht den wahren Kern der Konstitution der Glieder dieser Mineralgruppe. Jeder Plagioklas erhält im allgemeinen seine eigene kom-

plexe Säure, deren Kette mehr oder minder lang ist, wie wiederum einige beliebig ausgewählte Beispiele zeigen sollen:

Oligoklas von Fredriksvärn; anal. von Pisani:

2,75 Na<sub>2</sub>O. 2 CaO. 0,25 K<sub>2</sub>O. 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 22 SiO<sub>2</sub>.

Oligoklas von Ditro; anal. von Fellner:

 $3 Na_2O.0,5 CaO.1,5 K_2O.5 Al_2O_3.22 SiO_2.$ 

Oligoklas von Koromandel; anal. von Pisani:

 $3,25 Na_2O.1,25 CaO.0,25 MgO.0,25 K_2O.5 Al_2O_3.24 SiO_2.$ 

Labradorit von Labrador; anal. von Tschermak:

1,75 Na<sub>2</sub>O. 4 CaO. 0,25 K<sub>2</sub>O. 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 20 SiO<sub>2</sub>.

Das Beispiel der letzteren Mineralgruppe kann zugleich dazu dienen, eine weitere hypothetische Vorstellung des Verf.'s zu erläutern. Zur Erklärung des Aufbaues eines isomorphen Mischkrystalles wird eine chemische Kraftwirkung angenommen; es wird sogar noch weiter gegangen und der Versuch gemacht, die Zusammensetzung einer jeden Mischung durch eine besondere Konstitutionsformel auszudrücken. Den Kern einer solchen bilden Hexit-Pentit-Ketten von mehr oder minder großer Länge und verschiedenartigem Aufbau; die kontinuierliche Änderung der Ketten bedingt dann auch die allmähliche Änderung der Eigenschaften der Mischkrystallereihe oder im Sinne der Verf. der Reihe der zahllosen chemischen Verbindungen.

Die neue Silikattheorie enthält also in Wirklichkeit zwei neue Hypothesen. Die erste bezieht sich auf den Aufbau der komplexen Alumokieselsäuren, welcher durch Aneinanderreihung von Hexiten und Pentiten erfolgen soll. Die zweite Hypothese betrifft die isomorphen Mischkrystalle, welche als chemische Verbindungen im gewöhnlichen Sinne gelten; zwei Glieder einer isomorphen Reihe können sich also zunächst in der Hexit-Pentitkette der komplexen Säure und dann noch in der verschiedenartigen Substitution der Wasserstoffatome durch Metalle unterscheiden; beides erläutern die obigen Beispiele aus der Reihe der Plagioklase.

Angesichts des ganz neuartigen Charakters der vorliegenden Theorie der Silikate (ohne Rücksicht auf die beabsichtigte Ausdehnung derselben auf andere Gebiete) können Bemerkungen hierzu von seiten des Ref. nicht ganz unterbleiben. Es ist zwar hier nicht möglich, die ausführlichen Versuche der Begründung von seiten der Verf. zu erläutern. Aber wenn wir neue Hypothesen annehmen sollen und als solche können wir die Grundlagen der Theorie nur gelten lassen -, dann verlangen wir von ihnen, daß sie mehr leisten als die Anschauungen, welche sie verdrängen sollen. Die praktische Anwendung der neuen Theorie führt schließlich zu ungeheuren chemischen Molekülen, wie die wenigen beliebig ausgewählten Beispiele schon andeuten. Die spezielle Einzelnformel scheint doch mehr das Ergebnis geschickten Probierens als systematischer Grundlagen zu sein; es erscheint mehr als zweifelhaft, ob bei diesem Grade der Exaktheit der Grundlagen für die Formelermittelung zwei Autoren bei der Berechnung derselben Analyse eines verhältnismäßig einfachen Silikates jemals zum gleichen Molekül gelangen würden. Also die Hypothesen wollen wir nicht diskutieren, aber der darauf fußenden Theorie dürfte die praktische Verwendbarkeit kaum eine solche feste Stütze verleihen, daß ihre ebenbürtige Einreihung unter die bewährten wissenschaftlichen Theorien der molekularen Konstitution ohne weiteres erfolgen wird.

Ref.: B. Goßner.

50. P. Reiner (in Heidelberg): Krystallographische Untersuchung des inaktiven Ornithinmonopikrates. (Zeitschr. f. physiol. Chemie 1911, 73, 192-193.)

Ornithin – oder  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diaminovaleriansäuremonopikrat =  $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$  ( $CH_2(NH_2)$ ,  $CH_2$ ,  $CH_2$ ,  $CH(NH_2)$ , COOH) wurde von A. Kossel und F. Weiß in meßbaren Krystallen erhalten. Schmelzpunkt 470° (unscharf).

Triklin. a:b:c=0,6962:1:0,6301; $\alpha=93^{\circ}10'; \quad \beta=100^{\circ}55'; \quad \gamma=81^{\circ}19'.$ 

Kleine Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\overline{1}0\}$ ,  $\kappa\{0\overline{1}1\}$ ,  $\omega\{11\overline{1}\}$  aus Wasser.

Berechnet:	Beobachtet
$a:b = (100):(010) = 98^{\circ}14'$	98° 2′
a:c = (100):(001) = 79 26	79 28
b:c = (010):(001) = 88 26	88 32
m:a=(110):(100)= —	*36 55
$\mu : a = (1\overline{1}0) : (100) = 31 36$	31 46
$c: \varkappa = (001): (0\overline{1}1) = -$	*37 27
$\omega : c = (\overline{111}) : (001) = -$	*51 10
$\omega : a = (11\overline{1}) : (100) = 60 30$	60 43
$\omega:b=(11\overline{1}):(010)=60$ 1	*60 15
$\omega : m = (11\overline{1}) : (110) = -$	49 8
$\omega : \varkappa = (11\overline{1}) : (01\overline{1}) = -$	*43 2
$\omega : \mu = (11\overline{1}) : (1\overline{1}0) = 79$ 2	79 5
$\mu : \varkappa = (1\overline{1}0) : (0\overline{1}1) = 76 50$	76 49
$m: \varkappa = (110): (0\overline{1}1) = 82$ 48	82 44

Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$  und  $\{011\}$  vollkommen.

Deutlicher Pleochroismus in orangegelben, schwefelgelben und grünlichgelben Farben beobachtet. Durch  $m\{110\}$  sind beide optische Axen sichtbar; starke Dispersion.

Ref.: B. Goßner.

51. F. Tučan (in Agram): Krystallform von Vidinplatinchlorid. Aus W. Njegovan, Beiträge zur Kenntnis der pflanzlichen Phosphatide. (Zeitschr. f. physiol. Chemie 4911, 76, 1—26.)

Das Vidin ist nach W. Njegovan eine Base von der empirischen Zusammensetzung  $C_9H_{26}N_2O$ . Ihr Platinchloriddoppelsalz wird unter der Formel  $C_9H_{26}N_2OPtCl_6$  (oder  $C_9H_{24}N_2OPtCl_6$ ) beschrieben.

Das Salz ist dimorph und wird bei der Krystallisation aus wässeriger Lösung meist in einer triklinen, seltener in einer kubischen Modifikation erhalten. Es bilden sich auch beide Formen nebeneinander, die kubische jedoch immer in geringerer Menge. Eine Umwandlung wird nur für die Umkrystallisation aus Wasser erwähnt.

Die kubische Modifikation erscheint in kleinen gelben Oktaëdern. Trikline Modifikation (l. c. S. 22). Schmelzpunkt 250°—252°.

$$a:b:c=0.3686:1:0.8391^{1}$$
).  
 $\alpha=55^{\circ}39'; \quad \beta=108^{\circ}16'; \quad \gamma=112^{\circ}23'.$ 

<sup>4)</sup> Axenverhältnis und Winkeltabelle sind hier einfach dem Original entsprechend wiedergegeben, obwohl eine versuchte Nachberechnung offenkundige Unrichtigkeiten

Die Krystalle sind Tafeln nach  $c\{004\}$ , in Kombination mit  $a\{400\}$ ,  $b\{040\}$ , mehr untergeordnet mit  $\mu\{4\overline{1}0\}$ ,  $\omega\{\overline{1}44\}$ ,  $q\{014\}$ ; etwas seltener sind  $r\{104\}$  und  $\varrho\{10\overline{4}\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
a:b = (100):(010)		61° 2'
a:c = (100):(001)		90 3
$b': c = (0\overline{1}0): (001)$		60 23
$\mu:b = (\overline{1}10):(010)$	=======================================	52 21
q:c = (011):(001)	Service Services	60 34
r:c = (101):(001)	= -	60 40
$\varrho: c = (\overline{1}01): (001)$		59 38
$\varrho: \mu = (10\overline{1}): (1\overline{1}0)$	$= 85^{\circ}26'$	_
r:b = (101):(010)		79 52
$\varrho:\omega=(10\overline{1}):(1\overline{1}\overline{1})$	_	52 49
$\mu:\omega=(\bar{1}10):(\bar{1}11)$		62 25
$\mu: q = (\bar{1}10): (011)$	= 84 13	87 4
$q:\omega=(011):(\overline{1}11)$	= 52 37	52 42
q: a = (011): (100)	= 61 3	60 58
$\omega:c=(\overline{1}11):(001)$		58 44
$\omega:b=(\bar{1}11):(010)$		84 18
$\omega: a = (\bar{1}11): (\bar{1}00)$	_	61 27

Doppelbrechung positiv; durch  $a\{100\}$  die erste Mittellinie sichtbar bei anscheinend kleinem Axenwinkel; der Winkel zwischen  $c\{004\}$  und der optischen Axenebene ist klein.

Ref.: B. Goßner.

52. H. Steinmetz (in München): Krystallform von Hemibilirubin C16H20O3N2. (Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1911, 73, 233 und 75, 249.)

Dargestellt von H. Fischer aus Anlaß einer Untersuchung über Gallenfarbstoffe. Schmelzpunkt 192°.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c=1,8:1:0,7; \beta=1101^{\circ}.$$

Kleine gelbe Krystalle der Kombination  $m\{110\}$  und  $q\{011\}$  mit ganz untergeordnetem  $a\{100\}$ ; nur ganz angenähert meßbar.

Berechnet:	Beobachtet:
$m: m = (110): (\overline{1}10) = -$	*62° 40'
q: q = (011): (011) = -	*66 30
$m:q = (\bar{1}10):(011) = -$	*71 22
$m:q = (110):(011) = 51^{\circ}43'$	49 ca.
a:q = (100):(011) = 73 5	76°77°

Ref.: B. Goßner.

ergab. Ohne nochmalige Messung erwies es sich unmöglich, diese richtig zu stellen, da ihre Zahl zu groß und auch die übliche Ausscheidung von Fundamentalwinkeln für die gesamte Berechnung nicht mitgeteilt ist. Wir müssen uns daher auf die Feststellung beschränken, daß die Tabelle mancherlei Widersprüche enthält, ohne daß wir diese selbst lösen können.

# XXXI. Über Krystallstruktur.

Vor

A. Schoenflies in Frankfurt a. M.

(Mit 46 Textfiguren.)

Durch die höchst eigenartigen Strukturen, die die Herren W. H. Bragg und W. L. Bragg für einzelne Krystalle unlängst angegeben haben, ist die allgemeine Strukturtheorie der Krystallsubstanz erneut in den Vordergrund des Interesses getreten. Ich folge einer freundlichen Aufforderung des Herausgebers dieser Zeitschrift, des Herrn P. Groth, wenn ich an dieser Stelle eine anschauliche Erörterung der Frage gebe, wie sich die neueren Auffassungen in den Rahmen der von mathematischer Seite aufgestellten Theorien einordnen, und was diese Theorien praktisch für die Auffindung passender Strukturen leisten können.

Nach der Groth'schen Auffassung besteht der Übergang aus dem Lösungszustand in den krystallinischen molekulartheoretisch bekanntlich darin, daß die chemische Molekel bei diesem Übergang ganz oder doch teilweise ihren Zusammenhang verliert, und daß man daher die chemischen Atome als die eigentlichen individuellen Bausteine der Krystallsubstanz anzusehen hat 1). Sie sind es, die in regelmäßiger Anordnung im Raum verteilt sind. Genauer besteht danach jede Krystallsubstanz in der Weise aus einer endlichen Zahl regelmäßiger Punktsysteme, daß jedes dieser konstituierenden Punktsysteme von lauter chemisch und strukturell gleichwertigen Atomen gebildet wird. Diese Auffassung ist es, die in jüngster Zeit durch die obengenannten Bragg'schen Strukturen eine glänzende Bestätigung erfahren hat, und deren Einordnung in die allgemeine mathematische Theorie hier erörtert werden soll. Auch bedarf der früher von mir benutzte wesentlich geometrische Begriff der konstituierenden Krystallmolekel der Anpassung an die Groth'sche Auffassung; sachliche Änderungen werden dadurch freilich nicht bedingt. Daneben wird es sich noch

<sup>4)</sup> Vgl. diese Zeitschrift 1914, 14, 67, wo sich die genauere Literatur angegeben findet.

Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystallogr. LIV.

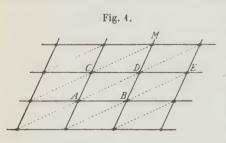
darum handeln, einen Einwand zu beseitigen, den Herr Groth infolge mißverständlicher Deutung eines Resultates der mathematischen Theorie gegen sie erhoben hat. Die Konsequenzen, die Herr Groth dieser mathematischen Theorie entnommen hat, würden allerdings im Gegensatz zu den mineralogischen Tatsachen stehen und würden ihr deshalb die praktische Bedeutung rauben 1); sie lassen sich aber nicht aus ihr folgern (§ 4).

Meine Darstellung wird in zwei Teile zerfallen. Der erste, der hier folgt, behandelt die einfacheren, der Anschauung unmittelbar zugänglichen Fälle; es sind zugleich diejenigen, in denen ein sachliches Hinausgehen über die geläufigen Vorstellungen meist nicht nötig ist. Nur die Begriffswelt, in der die allgemeine mathematische Theorie operiert, ist eine andere. Ihre Eigenart besteht wesentlich darin, daß sie diejenigen Grundbegriffe, von denen die geometrischen Resultate tatsächlich abhängen, auch bei der Ableitung dieser Resultate in den Vordergrund rückt. Es sind dies die zwei Begriffe Gruppe und Fundamentalbereich. Überdies wird auch die Erfassung und Beherrschung der bezüglichen geometrischen Tatsachen durch sie erheblich erleichtert. Insbesondere würden die allgemeineren Strukturen, die im später folgenden Teil zu behandeln sind, ohne Benutzung dieser Begriffe nur schwer auffaßbar bleiben.

#### § 4. Der Fundamentalbereich der Netze und Raumgitter.

Die Eigenschaften des Fundamentalbereichs, auf die es hier ankommt, sind teils äußere, gestaltliche, teils innere. Ich will sie zunächst für den einfachsten Fall der regelmäßigen Punktsysteme, nämlich für die ebenen Netze und die Raumgitter, darlegen.

Das in Fig. 1 gezeichnete (unbegrenzt zu denkende) Netz kann auf mannigfache Weise so in sich übergeführt werden, daß jeder Netzpunkt



wieder in einen Netzpunkt fällt. Einfachste Bewegungen, die dies leisten, sind die Schiebungen, die nach Länge und Richtung durch die Parallelogrammseiten AB und AC dargestellt werden. In der Tat geht durch sie jeder Netzpunkt wieder in einen Netzpunkt über; insbesondere gelangt im ersten Fall

A nach B, im zweiten A nach C. Ist ferner M irgend ein anderer Netzpunkt, so bringt auch die Schiebung, die A nach M führt, das ganze Netz mit sich zur Deckung. Die Gesamtheit aller dieser Deckschiebungen heißt auch die dem Netz zukommende Gruppe von Deckschiebungen.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Zeitschrift 1914, 54, 66, sowie auch 498, Anmerk.

Bei jeder dieser Schiebungen fällt jedes in Fig. 1 gezeichnete Parallelogramm unseres Netzes wieder mit einem Parallelogramm zusammen, und zwar mit einem von ihm verschiedenen. Die Parallelogramme sollen deshalb als Fundamentalbereiche Ø des Netzes, bzw. der Gruppe, bezeichnet werden. Wir fragen sofort, ob nur die Parallelogramme der Figur 1 dem so eingeführten Begriff 1) entsprechen. Diese Frage bedarf erst noch einer Erläuterung. Das Netz, von dem wir hier immer sprechen, dient uns nur als Vertreter eines regelmäßigen Punktsystems; von ihm kommt deshalb nur die Gesamtheit der Netzpunkte selbst in Betracht, während von den Verbindungslinien, die Fig. 1 enthält, abzusehen ist. Dies zeigt uns sofort, daß den Parallelogrammen der Figur nur eine zufällige Bedeutung zukommt; wie die punktierten Linien erkennen lassen, können ja die Netzpunkte noch auf andere Weisen zu Parallelogrammen angeordnet werden. Auch bei dieser neuen Anordnung geht jedes einzelne Parallelogramm, wie z. B. ABDE durch die Deckschiebungen wieder in ein Parallelogramm über; es entspricht also auch das Parallelogramm ABDE dem Begriff des Fundamentalbereichs.

Eine hiervon wesentlich verschiedene ausgezeichnete Form des Fundamentalbereichs erhalten wir aber folgendermaßen. Wir verbinden den

Netzpunkt A mit allen ihm zunächst liegenden Netzpunkten durch Strecken, und konstruieren (Fig. 2) zu allen diesen Strecken die Mittellote, dann begrenzen die den Punkt A am nächsten liegenden Lote ein Sechseck mit parallelen Seiten und mit A als Mittelpunkt, das ebenfalls den Fundamentalbereich  $\mathcal{O}$ 

Fig. 2.

darstellt. Wird nämlich ein solches Sechseck um jeden Netzpunkt konstruiert, so wird jede der obigen Deckschiebungen auch alle diese Sechsecke ineinander überführen. Dies folgt leicht daraus, daß jeder Netzpunkt Mittelpunkt des um ihn gelegten Sechsecks ist; eine Bewegung, die die Sechseckmittelpunkte zur Koinzidenz bringt, führt aber auch die Sechsecke ineinander über <sup>2</sup>).

Das Vorstehende übertragen wir nunmehr auf den Fall der Raumgitter. Man erzeugt das Raumgitter bekanntlich so, daß man von drei
Scharen paralleler äquidistanter Ebenen ausgeht; die Gesamtheit ihrer
Schnittpunkte liefert das Raumgitter<sup>3</sup>). Jede Verbindungslinie von zwei
Raumgitterpunkten A und B liefert uns wieder eine Deckschiebung, die das

<sup>4)</sup> Ich sehe von einer genaueren Definition hier ab; die Eigenart des Fundamentalbereichs geht aus den obigen und den späteren Beispielen vollständig hervor.

<sup>2)</sup> Bei rechteckigem Netz geht offenbar auch das Sechseck in ein Rechteck über.

<sup>3)</sup> Vgl. Fig. 9, S. 553. Im folgenden wird das Wort Gitter stets in dieser Bedeutung gebraucht werden; also gleichbedeutend mit Raumgitter.

gesamte Gitter, Punkt für Punkt, in sich überführt, und zwar jeden Punkt in einen andern; wir nennen die Gesamtheit dieser Deckschiebungen wieder die dem Gitter zugehörige Gruppe von Deckschiebungen.

Jede dieser Deckschiebungen führt auch wieder die Parallelepipede die durch unsere drei Scharen von Ebenen bestimmt werden, ineinander über, und zwar jedes in ein anderes; wir führen deshalb diese Parallelepipede auch hier als Fundamentalbereiche Ø des Gitters ein. Bekanntlich lassen sich aber auch die Gitterpunkte auf mannigfache Weise als Schnittpunkte dreier Scharen paralleler Ebenen betrachten 1). Zu jeder solchen Darstellung gehört ein Parallelepipedon und es kann auch dieses Parallelepipedon wieder den Fundamentalbereich P abgeben. Eine ausgezeichnete Form ergibt sich endlich auch hier, analog wie oben, indem man einen Gitterpunkt A mit allen benachbarten Gitterpunkten verbindet, und auf den so gezogenen Strecken die Normalebenen errichtet. Die dem Punkt A am nächsten liegenden bestimmen alsdann einen Vierzehnflächner von der Art, daß je zwei seiner Flächen parallel sind, und A sein Mittelpunkt ist 2). Wird dies für alle Gitterpunkte P gemacht, so entsteht eine Zerlegung des Raumes in lauter solche um die Punkte P als Mittelpunkte liegende Vierzehnflächner, und es werden die Vierzehnflächner durch jede Bewegung zur Deckung gelangen, die ihre Mittelpunkte zur Koinzidenz bringt. Darin ist aber die charakteristische Eigenschaft des Fundamentalbereichs Ø wiederum enthalten 3).

Zusammenfassend dürfen wir sagen, daß in beiden Fällen, sowohl für Netze, wie für Raumgitter, der Fundamentalbereich  $\mathcal O$  gestaltlich unbestimmt bleibt. Seine Größe ist dagegen wohl bestimmt. Im Falle des Netzes haben alle Fundamentalbereiche  $\mathcal O$  dieselbe Fläche wie das Ausgangsparallelogramm ABCD, und der analoge Satz besteht im Fall des Gitters. Alle seine Fundamentalbereiche haben denselben Inhalt wie das Ausgangsparallelepipedon. Auf einen exakten Beweis dieses anschaulich einleuchtenden Resultates darf hier verzichtet werden  $^4$ ).

<sup>1)</sup> Einen Beweis findet man z. B. in meiner Theorie der Krystallstruktur, S. 269.

<sup>2)</sup> Diese Vierzehnflächner (Heptaparalleloëder) bilden ein wesentliches Hilfsmittel der Fedorow'schen Arbeiten über die Krystallstruktur. Im kubischen System sind sie die als Durchdringung von Würfel und Oktaëder auftretenden Kubooktaëder. Die Strecken, auf denen ihre Flächen senkrecht stehen, sind in diesem Fall die Kanten und Diagonalen der Würfel.

<sup>3)</sup> Auch hier gilt, daß, wenn das Gitter Symmetrie besitzt, der Vierzehnflächner eine geringere Zahl von Flächenpaaren aufweisen kann. Insbesondere wird er für ein rechtwinkeliges Gitter ein rechtwinkeliges Parallelepipedon; für ein hexagonales Gitter eine sechsseitige Säule usw. usw.

<sup>4)</sup> Man findet ihn in der Theorie der Krystallstruktur S. 272 in der von L. Dirichlet gegebenen Form.

### § 2. Der Fundamentalbereich einiger ebener Punktsysteme.

Wir gehen zu Punktsystemen allgemeiner Art über, und schicken wieder einige Beispiele ebener regelmäßiger Punktsysteme voran.

# a) Punktsysteme mit symmetrielosem Netz.

Wir haben im vorstehenden die Gruppe der Deckschiebungen des Netzes in Betracht gezogen; jede von ihnen brachte das Netz so mit sich zur Deckung, daß jeder Netzpunkt in einen anderen Netzpunkt übergeht. Das Netz kann aber auch so mit sich zur Deckung gebracht werden, daß einer seiner Punkte, z. B. der Punkt A (Fig. 3), fest bleibt, also in sich übergeht. In der Tat geht ja jeder Netzpunkt durch Inversion gegen A wieder in einen Netzpunkt über  $^1$ ). Anders ausgedrückt, das Netz besitzt jede seiner Ecken als Symmetriezentrum. Das gleiche erkennt man leicht für jede Seitenmitte S und jede Flächenmitte F.

Fig. 3.

E/ C/ S/D

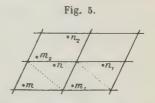
B/ A/S \*F/B



Wir denken uns nun in jeden Netzpunkt je ein punktuelles Atom  $m, m_1, m_2, \ldots$  eingesetzt (Fig. 4), und fragen nach der Gesamtheit aller Deckoperationen, die das so bestimmte Punktsystem in sich überführen, und die wir wieder die dem Punktsystem zugehörige Gruppe von Deckoperationen nennen wollen. Die Antwort ist leicht. Die Gruppe aller dieser Deckoperationen besteht offenbar aus den sämtlichen Deckschiebungen des Netzes in Verbindung mit den eben genannten Inversionen.

Die so bestimmte Struktur würde das ebene Analogon der triklinen Holoëdrie darstellen können. Man sieht leicht, daß man durch Einsetzen

je eines homologen Punktes in das Innere der Parallelogramme ebenfalls noch eine holoëdrische Struktur erhält; denn diese Punkte bilden ja für sich gleichfalls ein Netz von Parallelogrammen. Um zu einem Analogon der triklinen Hemiëdrie zu gelangen, verfahren wir am einfachsten so, daß wir zwei ver-



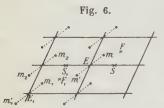
schiedene chemische Bausteine m und n verwenden. Setzen wir sie (Fig. 5) an beliebige Stellen unseres Ausgangsparallelogramms, und setzen gleiche Atome  $m_1, n_1; m_2, n_2, \ldots$  an die entsprechenden Stellen aller anderen

<sup>4)</sup> Durch die Inversion vertauschen sich die Punkte  $B, C, D, E, \ldots$  bzw. mit  $B', C', D', E', \ldots$ 

Parallelogramme, so haben wir damit ein Punktsystem der verlangten Art gewonnen, und zwar für jede Lage der Punkte m und n<sup>1</sup>). In der Tat kommt ihm keines der oben genannten Symmetriezentra mehr zu; auch gibt es keinen andern Punkt, der ein Symmetriezentrum wäre. Das Punktsystem geht nur durch die dem Netze zugehörigen Deckschiebungen in sich über, und zwar stets jeder Punkt in einen andern. Die Gruppe besteht also hier nur aus den Deckschiebungen.

Was ist nun in diesen beiden Fällen der zugehörige Fundamentalbereich? Im hemiëdrischen Fall ist dieser Fundamentalbereich, den wir durch  $\varphi$  bezeichnen wollen, mit dem Fundamentalbereich  $\Phi$  des Netzes identisch, im holoëdrischen Fall kann er nur die Hälfte dieses Fundamentalbereichs sein. Für den hemiëdrischen Fall ist dies evident. Wir sahen ja eben, daß alsdann die Gruppe der Deckoperationen nur aus den Deckschiebungen des Netzes besteht, und damit ist die Behauptung gemäß § 4 bereits erwiesen. Die Gestalt des Fundamentalbereichs  $\varphi$  bleibt also auch hier unbestimmt; insbesondere können wir auch das (in Fig. 5 punktierte) Parallelogramm, das die Punkte  $m_1$  und n enthält, als Fundamentalbereich  $\varphi$  ansehen.

Wir gehen jetzt zum holoëdrischen Fall über, ziehen dazu aber ein allgemeineres Punktsystem dieser Art in Betracht. Eine holoëdrische Anordnung erhalten wir nämlich allgemeiner auch so, daß wir in die Netz-



parallelogramme je zwei Punkte einsetzen, die invers zu den Ecken des Netzes liegen (Fig. 6), insbesondere also die Punkte m und m' invers zur Ecke E und analog die übrigen. Alle diese Punkte sollen chemisch und strukturell gleichwertig sein. Man sieht dann zunächst unmittelbar, daß jede Ecke des Netzes ein Symmetriezentrum unseres Punktsystems

ist. Ebenso leicht erkennt man, daß jede Seitenmitte S und jede Flächenmitte F ein Symmetriezentrum ist  $^2$ ). Die dem Punktsystem zugehörige Gruppe von Deckoperationen ist daher in der Tat diejenige, die wir oben als charakteristisch für den holoëdrischen Fall bezeichneten. Keine aller

<sup>1)</sup> Für die krystallographisch zweckmäßige oder wahrscheinliche Lage dieser Punkte vgl. die Bemerkung 4 am Schluß von § 4.

<sup>2)</sup> Für  $F_1$  z. B. folgt es so: Es ist  $E_1$   $m_1$  gleich und parallel zu Em, und daher auch zu Em', woraus das gleiche für  $F_1$   $m_1$  und  $F_1$  m' folgt. Daher ist  $F_1$  Symmetriezentrum für  $m_1$  m', also auch für das Punktsystem.

Würde man übrigens in Fig. 5 von der chemischen Verschiedenheit der Punkte m und n absehen, so hätte auch dieses Punktsystem holoëdrischen Charakter. Symmetriezentra fallen alsdann z. B. in die Mitten der Strecken mn,  $m_1n_1$ , ... und es übernehmen diese Mitten die Rolle der Eckpunkte des Netzes.

dieser Operationen führt aber jetzt einen unserer Punkte  $m, m', \ldots$  in sich über, sondern jeden in einen andern.

Ebenso wie vorher verlangen wir jetzt wieder das gleiche von derjenigen Zerlegung der Ebene in Bereiche, die wir als eine Zerlegung in Fundamentalbereiche  $\varphi$  einführen; auch sie sollen bei jeder Deckoperation unserer Gruppe ineinander übergehen, und zwar ebenfalls jeder in einen anderen. Wir sehen leicht, daß eine jede Hälfte der in den Figuren 1 und 2 enthaltenen Fundamentalbereiche  $\varpi$  des Netzes dieser Forderung entspricht. Beispielsweise wird, wenn wir das Parallelogramm ABCD von Fig. 1 als Bereich  $\varpi$  wählen, jedes der beiden Dreiecke, in die das Parallelogramm durch eine Diagonale zerfällt, unserer Forderung entsprechen; insbesondere führt ja die Inversion gegen die Mitte F des Parallelogramms diese beiden Dreiecke ineinander über. Das gleiche gilt von den zwei Hälften, in die das Sechseck der Fig. 2 durch eine der es hälftenden Geraden zerlegt wird; mag dies die Gerade  $\varpi$  oder  $\varpi$ 0 oder  $\varpi$ 0 sein.

Der Fundamentalbereich  $\varphi$  des Punktsystems ist also auch hier gestaltlich noch auf mannigfache Weise wählbar. Welche der eben genannten Hälften des Parallelogramms oder Sechsecks wir aber auch als Fundamentalbereich unserer Gruppe einführen mögen, er hat stets eine wichtige Eigenschaft. Die Punkte E, F, S fallen sämtlich auf die Umfänge der Bereiche. Diese Eigenschaft ist notwendig. Nehmen wir nämlich an, daß etwa ein Bereich  $\varphi$ , wie er auch sonst gewählt sei, eine Netzecke E in seinem Innern enthielte, so gäbe es auch innere Punkte von  $\varphi$ , die durch Inversion gegen E wieder in innere Punkte von  $\varphi$  übergehen (insbesondere würde es ja von E selbst gelten). Dies widerspricht aber der Definition des Fundamentalbereichs; denn sie verlangt, daß ein jeder der Bereiche  $\varphi$  bei jeder Operation der Gruppe in einen von  $\varphi$  verschiedenen Bereich  $\varphi'$  übergeht. Ebenso zeigt man, daß auch die Punkte F und S nicht dem Innern der Bereiche angehören können, sondern auf ihren Umfängen liegen.

# b) Ebene Punktsysteme mit rechteckigem und gleichseitigem Netz.

4. Ein ebenes Netz, dessen Parallelogramm ein Rechteck ist, gestattet außer denjenigen Deckoperationen, die allen Netzen zukommen, auch Spiegelungen gegen seine Seiten, sowie gegen die zu den Seiten parallelen Mittellinien; wie aus der Figur 7 unmittelbar erhellt. Sie bestimmen wieder die Gruppe aller Deckoperationen des Netzes. Ebene Punktsysteme, die gleichfalls durch jede Operation dieser Gruppe in sich übergehen, und die wir Punktsysteme von holoëdrischem Charakter nennen können, lassen sich auf mehrfache Weise konstruieren. Zunächst offenbar wieder so, daß wir punktuelle gleichwertige Atome in jede Ecke unseres Netzes einsetzen. Allgemeiner erhalten wir sie aber in der Weise, wie es Fig. 7

für die Ecke E zeigt; wenn wir nämlich um jede Ecke vier ebenfalls gleichwertige Atome setzen, und zwar so, daß diese vier Atome die beiden durch E gehenden Netzseiten als Symmetriegeraden besitzt. In der Tat geht das

Fig. 7.

so gebildete Punktsystem durch jede Operation der Gruppe in sich über, und zwar auch jeder Punkt in einen anderen.

Der zugehörige Fundamentalbereich  $\varphi$  ist diesmal auch gestaltlich völlig bestimmt; er wird durch den schraffierten Teil von Fig. 7 dargestellt. Man überzeugt sich zunächst wieder,

daß — genau wie in dem vorher betrachteten Fall — keine dem Punktsystem zukommende Symmetriegerade in das Innere eines Bereiches  $\varphi$  eindringen kann; jede dieser Geraden muß daher mit dem Umfang eines oder vielmehr mehrerer Bereiche  $\varphi$  zusammenfallen. Damit ist aber unsere Behauptung erwiesen. Die Fläche des Fundamentalbereichs  $\varphi$  ist gleich dem vierten Teil des Ausgangsrechtecks und damit des Fundamentalbereichs  $\varphi$  des Netzes.

2. Das ebene Netz mit gleichseitigem Dreieck ist — abgesehen von den jedem Netz zukommenden Deckoperationen — noch durch den Besitz von Symmetriegeraden und von sechszähligen Drehungsaxen charakterisiert. Wir wollen jedoch ein ebenes Punktsystem ins Auge fassen, das nur einen Teil dieser Symmetrie enthält, dem wir also wieder einen hemiëdrischen Charakter beilegen können: Es soll erstens durch die Deckschiebungen des Netzes in sich übergehen und außerdem noch durch Drehungen um dreizählige Axen, die auf der Netzebene in den Netzpunkten senkrecht stehen. Dagegen soll es Symmetriezentra und Symmetriegeraden nicht besitzen. Daß Punkt-

Fig. 8b.

Fig. 8a.

systeme mit so bestimmter Gruppe wirklich existieren, soll hier nicht bewiesen werden; nur ist zu sagen, daß ihnen auch noch die in den Mitten der gleichseitigen Dreiecke (Fig. 8a) errichteten Lote als Drehungsaxen zukommen <sup>1</sup>).

Um ein Punktsystem dieser Art, und zwar eins vom allgemeinen Typus herzu-

stellen, verfahre man folgendermaßen: Man lege um die Ecke E drei gleichwertige Punkte  $m, m_1, m_2$  so herum, daß das in E errichtete Lot eine dreizählige Axe für sie ist, und übe nun auf diese drei Punkte alle Deckschiebungen des Netzes aus. Jede Netzecke ist alsdann in analoger Weise von drei solchen Punkten umgeben.

Um den Fundamentalbereich dieses Punktsystems bzw. seiner Gruppe

<sup>1)</sup> Vgl. Theorie der Krystallstruktur, S. 322 u. 461.

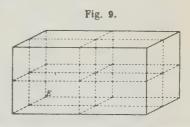
zu bestimmen, gehen wir am besten wieder vom Fundamentalbereich  $\theta$  des Netzes aus. Ihn wählen wir so, wie es der Fig. 2 entspricht; also als reguläres Sechseck, dessen Mitte die Ecke E ist (Fig. 8b). Der dritte Teil dieses Sechsecks stellt den Fundamentalbereich  $\varphi$  unseres Punktsystems dar; insbesondere hat der schraffierte Teil diese Eigenschaft. Man kann ihn aber auch durch irgend zwei von E ausgehende Gerade, die einen Winkel von  $120^{\circ}$  einschließen, begrenzen. Wie diese Geraden auch sonst gewählt werden, stets schneiden sie aus unserem Sechseck einen Fundamentalbereich aus. In der Tat geht, wie man leicht erkennt, jede der beiden Zerlegungen der Ebene in solche Bereiche  $\varphi$  durch jede Operation der Gruppe in sich über, und zwar stets so, daß jeder einzelne Bereich  $\varphi$  auf einen anderen Bereich  $\varphi'$  fällt; zugleich fällt damit auch der in  $\varphi$  enthaltene Punkt m auf den in  $\varphi'$  enthaltenen Punkt m'.

Die Bedingung, die hier für die Gestalt des Fundamentalbereichs wiederum existiert, ist die, daß jeder Fußpunkt einer dreizähligen Axe auf den Umfang und sogar in eine Ecke eines Bereiches fällt. Die Drehung um diese Axe soll ja ebenfalls den Bereich  $\varphi$  in einen anderen Bereich  $\varphi'$  überführen; und daraus folgt ebenso wie früher, die Behauptung.

# § 3. Der Fundamentalbereich einiger räumlichen regelmäßigen Punktsysteme.

Das Vorstehende überträgt sich unmittelbar auf die räumlichen Punktsysteme. Ein Beispiel mag genügen. Dazu wählen wir ein Punktsystem, das dem rhombischen Krystallsystem angehört, das aber nur Axensymmetrie besitzt; also ein Punktsystem der rhombischen Hemiëdrie.

Ein einfachstes Beispiel dieser Art erhalten wir zunächst so, daß wir von einem Gitter 1) mit rechtwinkeligem Parallelepipedon Π ausgehen, jedes dieser Parallelepipede (Fig. 9) in seine acht kongruenten Teilparallelepipeda π zerlegen, und festsetzen, daß alle Kanten dieser Teilparallelepipede π zweizählige



Axen sein sollen. Daß die so bestimmten Deckoperationen, also erstens die sämtlichen Deckschiebungen des Gitters und zweitens die Drehungen um unsere sämtlichen zweizähligen Axen wirklich eine Gruppe bilden, oder anders ausgedrückt, daß sie in der Tat die sämtlichen Deckoperationen von gewissen regelmäßigen Punktsystemen sein können, ist unschwer zu beweisen, und darf hier als bewiesen eingeführt werden <sup>2</sup>).

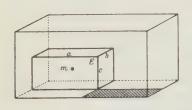
<sup>4)</sup> Für die Bezeichnung vgl. S. 547, Anmerkung 3.

<sup>2)</sup> Vgl. meine Theorie der Krystallstruktur S. 437. Dort ist die Gruppe durch B1 bezeichnet.

Das Parallelepipedon H stellt zugleich den Fundamentalbereich  $\Phi$  des Raumgitters dar.

Wir wollen nun die acht Parallelepipede  $\pi$  ins Auge fassen, die um einen und denselben Gitterpunkt E herumliegen, und die offenbar ein zu  $\Pi$ 

Fig. 9a.



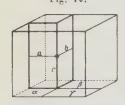
kongruentes Gesamtparallelepipedon bestimmen, dessen acht Oktanten sie sind, und das ebenfalls einen Fundamentalbereich  $\Phi$  des Gitters abgibt. In demjenigen dieser acht Oktanten, den die Fig. 9a enthält, nehmen wir einen Punkt m beliebig an, und unterwerfen ihn den Drehungen um die drei in E zusammenstoßenden zweizähligen Axen a, b, c.

Dadurch fällt in drei weitere Oktanten je ein Punkt  $m_1, m_2, m_3$ ; nämlich in diejenigen, die mit  $\pi$  selbst eine dieser drei Kanten a, b, c gemein haben  $^1$ ).

Andere Punkte unseres Punktsystems können aber in dem Parallelepipedon  $\mathcal{O}$  nicht mehr vorhanden sein. Wir haben daher nur noch die in  $\mathcal{O}$  enthaltene Punktgruppe der vier Punkte  $m, m_1, m_2, m_3$  allen Deckschiebungen des Gitters zu unterwerfen, um unser Punktsystem zu erhalten. Alle seine Punkte sind wieder strukturell, also auch chemisch gleichwertig.

Um in einfacher Weise zum Fundamentalbereich  $\varphi$  unseres Punktsystems zu gelangen, gehen wir wieder von dem hier gewählten Fundamentalbereich  $\varphi$  des Raumgitters aus. Da in  $\psi$  vier gleichwertige Punkte des Punktsystems liegen, so wird man schließen, daß der Inhalt von  $\varphi$  ein

Fig. 40.



Viertel von  $\mathcal{O}$  beträgt. Dies ist in der Tat der Fall<sup>2</sup>). Zwei der kleinen Parallelepipede  $\pi$ , die eine Seitenfläche gemein haben, können ihn darstellen. Wir wählen als zweites Parallelepipedon  $\pi$  dasjenige, das über der Fläche der Kanten a, b steht, wie es der Fig. 10 entspricht, und erkennen unmittelbar, daß der so definierte Bereich  $\varphi$  durch Drehung um die zweizähligen Axen a, b, c genau

in die drei Bereiche  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  übergeht, die über den Flächen  $\alpha, \beta, \gamma$  unserer Figur stehen. Daraus ist seine Eigenschaft als Fundamentalbereich leicht zu folgern. Es ist nicht nötig, noch andere mögliche Formen des Fundamentalbereichs  $\varphi$  ins Auge zu fassen.

Wichtiger ist vielmehr die Frage, welche gestaltlichen Bedingungen für ihn vorhanden sind. Es sind auch hier die analogen wie in den früheren

<sup>4)</sup> Z. B. in demjenigen Oktanten, der über dem schraffierten Teil der Grundfläche der Fig. 9a steht.

<sup>2)</sup> Den Beweis dieses anschaulich einleuchtenden Satzes findet man in der Theorie der Krystallstruktur, S. 579.

Fällen. Keine der zweizähligen Drehungsaxen, die für unsere Gruppe vorhanden sind, darf in das Innere von  $\varphi$  fallen; sonst enthielte ja  $\varphi$  auch solche inneren Punkte, die bei der Drehung um diese Axe wieder in innere Punkte von  $\varphi$  selbst übergehen, was ja aber nicht der Fall sein darf.

# § 4. Die allgemeine strukturelle Bedeutung des Fundamentalbereiches.

In den vorstehenden Beispielen enthielt jeder Fundamentalbereich meist nur je einen Punkt, und alle diese Punkte waren deshalb strukturell, also auch chemisch gleichwertig. Eine Ausnahme trat nur in dem hemiëdrischen Falle mit unsymmetrischem Netz auf; bei ihm lagen in jedem Fundamentalbereich zwei chemisch verschiedene Ausgangspunkte m und n. Analog muß es offenbar immer dann sein, wenn es sich um Strukturen chemischer Verbindungen handelt. Ohne bereits eine allgemeine These auszusprechen, dürfen wir doch sagen, daß jeder Fundamentalbereich  $\varphi$  Atome von jedem der verschiedenen Elemente der Verbindung enthalten muß; wir erwarten sogar, daß es mindestens so viele Atome sein werden, wie in die chemische Molekel eingehen. Auf einen Ausnahmefall kommen wir in § 5 zurück.

Je komplizierter die Verbindung ist, je höher wird also die Zahl der Atome in jedem Fundamentalbereich sein; insbesondere wird dies bei vielen Krystallen des triklinen Krystallsystems realisiert sein. Bei ihnen haben wir also jeden Fundamentalbereich  $\varphi$  mit einem gewissen Atomkomplex erfüllt vorzustellen. Diese Atomkomplexe entsprechen genau dem, was ich in meiner Darstellung der allgemeinen Theorie als die konstituierende Molekel des strukturellen Aufbaues bezeichnet habe  $^1$ ). Angesichts der im Eingang erwähnten Groth'schen Auffassung ist aber diese Bezeichnung nicht mehr am Platze; ich werde daher von nun an statt ihrer von den konstituierenden Atomkomplexen  $\Gamma$  sprechen.

Nun gehen doch die Fundamentalbereiche durch die Deckoperationen der Gruppe ineinander über, und zwar jeder einzelne stets in einen anderen. Das gleiche gilt also auch von den in ihnen enthaltenen Atomen oder Atomkomplexen. Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden. Die Gruppe kann einerseits nur Bewegungen enthalten, wie z. B. in den Fällen von § 2b und § 3, andererseits außerdem aber auch Spiegelungen, Inversionen usw. Enthält sie nur Bewegungen, so sind alle Fundamentalbereiche  $\varphi, \varphi_1, \varphi_2, \ldots$ , wie sie auch sonst gestaltlich gewählt sind, einander kongruent, und das gleiche gilt daher von den in ihnen enthaltenen Atomkomplexen  $\Gamma$ . Anders ist es, wenn die Gruppe außer Bewegungen auch Inversionen oder Spiegelungen enthält. Durch eine Inversion oder Spiegelung wird ein Bereich  $\varphi$  in einen ihm spiegelbildlich gleichen Bereich  $\varphi'$  ver-

<sup>4)</sup> Theorie der Krystallstruktur, S. 584.

wandelt 1), und das gleiche gilt daher wieder von dem in ihm enthaltenen Atomkomplex  $\Gamma$ ; der Komplex  $\Gamma'$ , in den der Komplex  $\Gamma$  dadurch übergeht, ist zu  $\Gamma$  spiegelbildlich gleich 2). In diesem Sinne mußte also die mathematische Theorie davon sprechen, daß in dem hier betrachteten Falle die Krystallsubstanz aus Molekeln von zweierlei Art aufgebaut ist, und zwar so, daß die der einen Art denen der anderen Art spiegelbildlich gleich sind, während die Molekeln einer jeden Art unter sich kongruent sind 3). Dieser mathematische Schluß überträgt sich demnach unmittelbar und vollständig auf die Atomkomplexe.

Insbesondere leuchtet ein, daß die Strukturen, die nur Atomkomplexe je einer dieser beiden Arten enthalten, solchen Krystallen entsprechen werden, die in enantiomorpher Form auftreten, also als Linkskrystalle und als Rechtskrystalle. Alle Atomkomplexe der Linkskrystalle sind dann untereinander kongruent, und ebenso alle der Rechtskrystalle, während jeder Atomkomplex des einen Krystalls zu jedem des anderen nur spiegelbildlich gleich ist.

Angesichts dieser Darlegung erkennt man, daß der Einwand, den Herr Groth gegen die allgemeine mathematische Theorie erhoben hat 4), auf einem Mißverständnis beruht. Die Forderung, die er selbst a. a. O. für eine praktisch brauchbare Theorie aufstellt, deckt sich vollständig mit dem eben ausgesprochenen Resultat. Auch ist klar, daß in der Lösung eines Krystalls alles dasjenige wieder verschwinden kann, was die Enantiomorphie der Struktur bedingt; denn in der Lösung treten die Atome im allgemeinen in neuer Weise zu Gruppen zusammen. Ebenso können umgekehrt aus einer inaktiven Lösung durch geeignete Neugruppierung der Atome sehr wohl wieder linke und rechte Krystalle hervorgehen.

Hieran schließe ich noch einige Bemerkungen allgemeiner Art.

1. Die Lage, die die Punkte des Atomkomplexes  $\Gamma$  im Fundamentalbereich annehmen, ist im vorstehenden durchaus unbestimmt geblieben. Die Theorie läßt vielmehr je de derartige Lage zu. Der besondere Symmetrie charakter der einzelnen Punktsysteme wird also von der Wahl und Lage dieser Punkte in keiner Weise beeinflußt. Andererseits ist klar, daß eine bestimmte Lage in jedem einzelnen Fall vorhanden ist. Sie hängt für jede Substanz offenbar von den chemischen und physikalischen Kräften

<sup>4)</sup> In einigen der obigen Beispiele stimmt allerdings  $\varphi$  mit  $\varphi'$  überein, da  $\varphi$  sich selbst spiegelbildlich gleich ist. Das ist nur ein Zufall und kann sogar meist durch geeignete Wahl von  $\varphi$  vermieden werden.

<sup>2)</sup> In den höheren Krystallsystemen mag es allerdings vorkommen, daß  $\Gamma'$  mit  $\Gamma$  identisch ist, daß also der Komplex  $\Gamma$  in sich symmetrisch gebaut ist, bei den niederen Systemen, die wir hier ausdrücklich ins Auge gefaßt haben, wird dies aber im allgemeinen nicht der Fall sein.

<sup>3)</sup> Vgl. Krystalistruktur S. 608 und 646.

<sup>4)</sup> Vgl. oben S. 546.

ab, die die Wirkungsweise der Atome regeln und das dynamische Gleichgewicht, in dem sich das Punktsystem befindet, gewährleisten. Diese Lage in jedem einzelnen Falle geeignet und zweckmäßig zu wählen, ist naturgemäß die Sache des Krystallographen. Von der mathematischen Theorie kann nur verlangt werden, daß sie von sich aus jede Lage der Bausteine zuläßt, die der Krystallograph in den einzelnen Fällen für notwendig hält. Und das ist, wie wir eben hervorheben durften, vollständig der Fall.

2. Es könnte scheinen, als ob der in einem Fundamentalbereich  $\varphi$  enthaltene Atomkomplex  $\Gamma$  die frühere Molekel der mathematischen Theorie sachlich wieder auferstehen läßt, und als ob in ihm doch wieder ein individueller Gesamtbaustein bestimmter Form und Qualität zu erblicken ist. Das würde freilich im Gegensatz zu der Groth'schen Vorstellung stehen, ist aber auch nicht zutreffend. Es erhellt am besten daraus, daß der Fundamentalbereich gestaltlich meist unbestimmt ist; dies überträgt sich damit auf die Atome, die zum Atomkomplex zusammenzufassen sind. So konnten wir in dem hemiëdrischen Falle von § 2a (Fig. 5) sowohl die Atome m,n, wie auch die Atome  $m_1,n$  als den konstituierenden Atomkomplex auffassen.

Weiter erkennt man an diesem Beispiel, daß überhaupt eine natürliche Zusammenfassung einzelner Bausteine zu einer krystallographischen Einheit im allgemeinen nicht möglich sein wird. Gerade die Regelmäßigkeit der Struktur muß ja zur Folge haben, daß bei jeder Gattung strukturell gleichwertiger Punkte alle zu ihr gehörigen Punkte die gleiche Bedeutung besitzen und daß deshalb eine eindeutig bestimmte geometrische Zusammenfassung gewisser Punkte nicht vorhanden sein kann. Und deshalb konnte man in dem ebengenannten Falle der Fig. 5 statt des Punktes m, den man mit n zu einem Paare zu verbinden hat, ebensogut den Punkt m<sub>1</sub> wählen. Die Eigenart der krystallographischen Struktur und das Geheimnis ihres mathematischen Aufbaues besteht also darin, daß erstens alle Punkte derselben Gattung für den Aufbau gleichwertig sind, daß zweitens das dynamische Gleichgewicht sich so herstellt, daß man jeden einzelnen Punkt rücksichtlich seiner gesamten Wirkungsweise als ein Sonderindividuum anzusehen hat, und daß es drittens trotzdem doch möglich ist, Punkte verschiedener Gattungen zu geometrischen Verbänden zusammenzuziehen, die sich mit demjenigen Symmetriecharakter durch den Raum hindurch wiederholen, der in der zugehörigen Gruppe seinen Ausdruck findet.

## § 5. Fundamentalbereich und Bravais'sche Theorie.

Werden die Atome nicht im Innern der Fundamentalbereiche angenommen, sondern auf ihrer Obersläche, so gehören sie mehreren Bereichen an, und sind möglicherweise mehrfach zu zählen. Dies ist der im Beginn von § 4 genannte Ausnahmefall. Wie die Zählung zu geschehen hat, zeigen die folgenden Beispiele; sie sollen auch die Beziehung der Fundamentalbereiche zur Bravais'schen Theorie erkennen lassen.

Wir beginnen mit dem ebenen holoëdrischen Punktsystem mit unsymmetrischem Netz (§ 2). Als Fundamentalbereich \( \varphi \) konnten wir die Hälfte des Ausgangsparallelogramms, oder auch die Hälfte des Sechsecks von Fig. 2 wählen, und zwar geht die hälftende Linie notwendig durch den Netzpunkt A; sie zerlegt das Parallelogramm oder Sechseck in zwei Bereiche  $\varphi$  und  $\varphi'$ . Ferner haben wir oben die zugehörige Struktur auf zwei verschiedene Weisen hergestellt. Einmal so, daß wir in das Innere jedes Fundamentalbereichs je einen Punkt einsetzten (Fig. 6) und zwar m in  $\varphi$  und m' in  $\varphi'$ , vorher aber so, daß wir in jede Netzecke einen einzigen Punkt einfügten (Fig. 3 und 4); sei wieder m der Punkt in der Ecke A. Diesen Fall wollen wir zuerst betrachten. Wie wir wissen, enthält die Gruppe unserer Struktur die Inversion gegen A, und es geht durch sie  $\varphi$  in  $\varphi'$  über. Dabei geht aber der in A vorhandene Atompunkt m in sich selbst über und muß aus diesem Grunde doppelt gezählt werden. Außerdem aber resultiert noch eine geometrische Eigenschaft des chemischen Atoms, das der Punkt m vertritt; es muß offenbar ebenfalls durch Inversion in sich selbst übergehen. Unser Atompunkt m muß also in diesem Falle die Symmetrie der zugehörigen Krystallform, oder was dasselbe ist, der zugehörigen Bravais'schen Molekel besitzen.

Anders ist es, wenn die Atome nur innerhalb der Fundamentalbereiche liegen (Fig. 6). Fassen wir sofort den allgemeinsten Fall ins Auge, und sei  $\Gamma$  der in  $\varphi$  enthaltene Atomkomplex. Die Inversion gegen E führt jetzt  $\varphi$  in  $\varphi'$  und  $\Gamma$  in den in  $\varphi'$  enthaltenen Atomkomplex  $\Gamma'$  über, der zu  $\Gamma$  spiegelbildlich gleich ist. Der Komplex  $\Gamma$  selbst unterliegt daher keiner Beschränkung. Erst die beiden Komplexe  $\Gamma$  und  $\Gamma'$  zusammen können jetzt als Äquivalent der symmetrischen Bravais'schen Molekel aufgefaßt werden; in der Tat geht erst ihre Verbindung durch die Inversion gegen  $\Gamma$  in sich über. Dies ist ganz im Sinne von Bravais; die Spaltung seiner Molekel in räumlich getrennte, im übrigen beliebige Teile, die aber zusammen die Symmetrie seiner Molekel besitzen, ist schon von ihm allgemein in Betracht gezogen worden  $\Gamma$ .

Zweitens betrachten wir den hemiëdrischen Fall mit gleichseitigem Netz von § 2b; den Fundamentalbereich  $\varphi$  wählen wir so, wie es der Fig. 8b entspricht. Ihm gehört der Netzpunkt E an, und es geht durch E eine auf der Netzebene senkrechte dreizählige Axe a. Die drei Bereiche  $\varphi$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  bilden zusammen den Fundamentalbereich  $\mathcal O$  des Netzes. Wir fassen nun eine solche Struktur ins Auge, bei der ein Atompunkt m in

<sup>1)</sup> Vgl. die Bemerkungen in den Etudes cristallographiques, S. 194 u. S. 204, die in meiner Theorie der Krystallstruktur, S. 322, Anm. erwähnt sind.

die Ecke E von  $\varphi$  fällt. Er geht dann durch Drehung um die Axe a in sich über und ist deshalb dreifach zu zählen. Das durch ihn vertretene Atom muß daher wieder die Axe a als dreizählige Symmetrieaxe besitzen, also ebenfalls genau die Symmetrie der bezüglichen Krystallform, bzw. der Bravais'schen Molekel. Im allgemeinen Fall enthält dagegen jeder der drei Bereiche  $\varphi$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  in seinem Innern je einen Atomkomplex  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ; diese Komplexe sind überdies kongruent und können wieder zusammen ein Äquivalent der bezüglichen Bravais'schen Molekel abgeben.

Wir gehen endlich zu den räumlichen Punktsystemen über und knüpfen an die in § 3 betrachteten hemiëdrischen Strukturen des rhombischen

Systems an. Wir stoßen bei ihnen auf einen Sonderfall, dem wir insbesondere bei der Struktur des Diamants begegnen werden, der aber von Bravais noch nicht erörtert worden ist.

Den Fundamentalbereich  $\varphi$  nehmen wir so an, wie es oben geschehen ist; er besteht dann (Fig. 11) aus zwei vertikal übereinander stehenden Oktanten  $\pi$  des Parallelepipedons  $\varphi$ . Alle Kanten von  $\varphi$  sind

a E b g c B

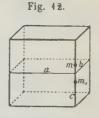
Fig. 11.

zweizählige Axen; außerdem sind es auch die horizontalen Mittellinien seiner vertikalen Seitenflächen, insbesondere die in der Figur enthaltenen Linien a und b, die beide durch E gehen, und es ist E eine Ecke des zugehörigen Raumgitters. Durch Drehung um die zweizähligen Axen a, b, c geht  $\varphi$  in die Bereiche  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  über, die über den Flächen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  als Grundflächen stehen (§ 4).

Die speziellste Art, um eine zugehörige Struktur zu bilden, ist wieder die, daß wir nur in die Gitterecke E einen Atompunkt einsetzen. Er geht dann durch Drehung um a, wie um b, wie auch um c in sich über, und ist deshalb vierfach zu zählen. Zugleich kommen dem Atom, das er

vertritt, notwendig die Axen a, b, c als zweizählige Symmetrieaxen zu, wie es der Symmetrie der Bravaisschen Molekel bzw. der zugehörigen Krystallform entspricht. Dies liefert also nichts Neues.

Wir können aber eine Struktur unserer Krystallklasse auch so herstellen, daß wir zunächst einen Atompunkt *m* in irgend einen Punkt der Axe *c* einsetzen, wie es Fig. 12 zeigt. Er geht dann durch die



Drehung um c in sich über, während ihn jede der beiden Drehungen um a bzw. b in die Lage  $m_1$  überführt. Ebenso bleibt  $m_1$  bei der Drehung um c an seiner Stelle, und geht durch die Drehungen um a bzw. b in m über. Jeder der beiden Punkte m und  $m_1$  ist daher in diesem Falle doppelt zu zählen. Die dem Atom, das er vertritt, notwendig zukommende Symmetrie besteht in diesem Falle aber nur in einer einzigen zweizähligen

Axe; im übrigen unterliegt es keiner Beschränkung. Die Besonderheit, auf die wir hier stoßen, ist also die, daß von der gesamten Symmetrie der Krystallform ein Teil (nämlich eine einzige zweizählige Axe) jedem Atom m bzw.  $m_1$  selbst zukommt, während ein anderer Teil durch ihre Lage zu einander realisiert ist. Und erst die Verbindung von m und  $m_1$  stellt bezüglich der Symmetrie das Analogon der Bravais'schen Molekel dar.

Diese Teilung der Gesamtsymmetrie der Krystallform in zwei Teile von der Art, daß der eine Teil dem Atom anhaftet, während der andere durch die Anordnung der Atome repräsentiert wird, ist das Neue, auf das hier hingewiesen werden sollte. Wir werden sehen, daß gerade dies an der Bragg'schen Struktur des Diamants auftritt.

Auf den allgemeinen Fall, daß die Atompunkte sämtlich innerhalb der Fundamentalbereiche liegen, braucht nicht weiter eingegangen zu werden.

Die vorstehenden Erörterungen gelten übrigens naturgemäß auch dann, wenn der Fundamentalbereich einen Atomkomplex enthält, und etwa einzelne dieser Atome auf die Oberfläche der Bereiche bzw. in ihre Kanten usw. fallen. Sie gelten dann für jede einzelne dieser Punktgattungen gesondert; Beispiele enthält § 8. Praktische Bedeutung erhält diese Frage besonders für die chemischen Verbindungen, bei denen in die chemische Molekel verschiedene Multipla der einzelnen Elemente eingehen. Beispiele hierzu wird der zweite Teil meiner Darstellung bringen.

#### § 6. Die Qualität der Atome.

Es kann nicht meine Aufgabe sein, hier zur allgemeinen Frage nach der Qualität der chemischen Atome irgendwie Stellung nehmen zu wollen. Nur der Einfluß, den die eine oder die andere Vorstellung auf den geometrischen Charakter der Anordnung ausüben kann, bedarf, wie dies auch der vorstehende Paragraph erkennen läßt, der Erörterung.

An sich sind zweierlei Annahmen möglich. Erstens kann man den Atomen bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Wirkungsweise ebenfalls Punktcharakter beilegen; anders ausgedrückt, man kann annehmen, daß die von ihnen ausgehenden Kräfte nach allen Richtungen in der gleichen Weise wirken. Sie besitzen dann den Symmetriecharakter der Kugel; insbesondere kommt ihnen alsdann jede Symmetrieeigenschaft zu, die in irgendeiner Krystallklasse auftritt. Zweitens kann man annehmen, das dies nicht der Fall ist; daß also die Wirkungen, die von ihnen ausgehen, in verschiedenen Richtungen verschiedene sein können. Insbesondere kann dies wiederum auch so der Fall sein, daß ihnen wie im vorigen Paragraphen die Symmetrie irgend einer Krystallform zukommt.

Der Gesichtspunkt, unter dem diese beiden Möglichkeiten hier nochmals erörtert werden sollen, ist einleuchtend. An der Hand unserer Beispiele ist zu untersuchen, inwieweit durch die eine oder die andere Annahme die Symmetrie des Punktsystems positiv oder negativ beeinslußt werden kann. Daß es bestimmte Lagen der Atome auf der Obersläche des Fundamentalbereichs geben kann, in denen ihnen eine notwendige Symmetrie innewohnt, haben wir im vorigen Paragraphen hinlänglich erörtert. Die Frage, die hier noch der Prüfung bedarf, ist also nur die, inwieweit eine nicht notwendige Symmetrie, falls sie doch für das Atom angenommen oder zugelassen wird, den Symmetriecharakter der Struktur in unbeabsichtigter Weise bestimmen kann. Es muß aber genügen, dies hier an einzelnen Beispielen zu erörtern, und auf die prinzipiellen Tatsachen hinzuweisen, auf die es ankommt.

Wir beginnen mit dem nur schematisch aufzufassenden, hemiëdrischen Fall des § 2a. Wir nehmen als seinen Fundamentalbereich insbesondere das Sechseck der Fig. 2. Setzen wir in die Mitte jedes Fundamentalbereichs je ein punktuell zu denkendes Atom, so ist das so gebildete Punktsystem offenbar holoëdrisch; es hat die Mitte jedes Fundamentalbereichs als Symmetriezentrum und erhält damit einen Symmetriecharakter, den es nicht haben soll. Der Punktcharakter des Atoms erhöht also in diesem Falle die Symmetrie, die das Punktsystem haben muß. Soll dies nicht der Fall sein, so darf also der in jedem Fundamentalbereich  $\varphi$  enthaltene Atomkomplex ein Symmetriezentrum nicht besitzen; und dies ist der Grund, aus dem wir in § 2a zwei verschiedene chemische Atome benutzen mußten, um eine hemiëdrische Anordnung herzustellen 1).

Wir betrachten zweitens die in § 3 betrachteten rhombisch-hemi- 
ädrischen Punktsysteme. Den speziellsten Fall erhielten wir so, daß wir 
in jede Ecke E des zugrunde liegenden Raumgitters je ein einziges Atom 
einsetzten, und zwar muß ihm als notwendige Symmetrie die Symmetrie 
der zugehörigen Krystallform eigen sein. Wird das Atom aber von punktueller Symmetrie angenommen, so kommt ihm alsdann jede Symmetrieebene zu, insbesondere also auch jede, die einer der Seitenflächen des 
rechtwinkeligen Parallelepipedons  $\pi$  parallel ist, und unser Punktsystem 
erwirbt daher, falls es mit punktuellen Atomen aufgebaut gedacht wird, 
die holoëdrische Symmetrie des rhombischen Systems.

Wir gehen nun zu dem allgemeinen Fall über, nehmen also an, daß alle Atome oder Atomkomplexe innerhalb der Fundamentalbereiche  $\varphi$  liegen. Zuvor wollen wir aber den schon mehrfach benutzten Begriff des Symmetriecharakters eines Punktsystems und seiner Struktur genauer festlegen. Er kommt in der Gruppe G aller Deckoperationen zum Ausdruck, die das Punktsystem zuläßt; von den Deckschiebungen, die dem Raumgitter entsprechen, kann dabei offenbar abgesehen werden. In dem Falle der rhombischen Hemiëdrie, den wir hier wieder betrachten wollen,

<sup>1)</sup> Vgl. auch den Schluß der Anmerkung 2 auf S. 550.

Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystallogr. LIV.

bestehen nun die Deckoperationen in den Drehungen um drei Scharen von zweizähligen Axen, die drei zu einander senkrechten Richtungen parallel sind; also in Deckoperationen, die genau den drei zweizähligen Axen unserer rhombischen Hemiëdrie entsprechen. So ist es stets; immer sind die Deckoperationen eines jeden regelmäßigen Punktsystems in dem vorgenannten Sinne den Symmetrieaxen usw. einer gewissen Krystallklasse analog, und diese Krystallklasse ist es, deren Symmetrie dem Punktsystem beizulegen ist, und die seinen Symmetriecharakter angibt.

Unsere Gruppe G bestimmt nun wieder die Zerteilung des Raumes in Fundamentalbereiche  $\varphi$  in der Weise, daß sie auch diese Bereiche ineinander überführt, und zwar jeden in einen anderen; und ebenso führt sie das in einem Bereich  $\varphi$  enthaltene Atom m oder den in ihm liegenden Komplex  $\Gamma$  in ein analoges Atom m' bzw. einen Komplex  $\Gamma'$  eines anderen Bereiches  $\varphi'$  über. Nun sind noch zwei Fälle möglich. Das Atom m bzw. der Komplex  $\Gamma$  kann symmetrielos oder aber mit Eigensymmetrie behaftet sein. Beide Fälle sind zu erörtern.

Zunächst erkennen wir unmittelbar, daß das Atom m sowie auch der Komplex  $\Gamma$  völlig symmetrielos und ganz beliebig sein dürfen, ohne daß der Symmetriecharakter des Punktsystems dadurch irgendwie beeinträchtigt wird. Wir haben also nur noch den Fall zu untersuchen, daß das Atom m oder der Komplex  $\Gamma$  mit Eigensymmetrie behaftet angenommen werden. Auch dies wird, wie wir erwarten, den Symmetriecharakter der Struktur im allgemeinen nicht ändern. Das erste obige Beispiel zeigt allerdings, daß eine Erhöhung des Symmetriecharakters sehr wohl eintreten kann. Wann dies allein möglich ist, ergibt sich wie folgt. Vergessen wir nicht, daß m und I' innerhalb der Bereiche \varphi liegen sollen, und daß jede Operation der Gruppe G jeden Bereich q, also auch jeden Atompunkt m und jeden Komplex I in einen anderen Bereich, Punkt oder Komplex überführt; auch kann ein Bereich arphi so in jeden von ihm verschiedenen Bereich φ' gelangen. Es kann sich daher der Symmetriecharakter des Punktsystems nur dann erhöhen, wenn die Eigensymmetrie von m oder I bewirkt, daß das so gebildete Punktsystem auch noch solche Deckoperationen erwirbt, die einen Bereich  $\varphi$ , bzw. auch m und  $\Gamma$  in sich überführen. Gerade dies ist in dem ersten Beispiel der Fall. Bei allgemeiner Lage von m und  $\Gamma$  innerhalb  $\varphi$  wird es aber nicht eintreten. Übrigens werden wir sehen, daß unsere Betrachtung für eine der Braggschen Strukturen, und zwar für die des Chlorkaliums, Platz greift.

Diese Ausführungen gestatten, nunmehr die folgenden allgemeinen Resultate zu formulieren.

4. Der Symmetriecharakter eines Punktsystems kommt in der Gruppe G seiner sömtlichen Deckoperationen zum Ausdruck; diese Operationen sind stets denen einer unserer 32 Krystallklassen analog.

- 2. Jede Gruppe G bedingt eine Zerlegung des Raumes in gewisse Fundamentalbereiche  $\varphi$ , in der Weise, daß jede Operation der Gruppe jeden Bereich  $\varphi$  wieder in einen Bereich  $\varphi'$ , und zwar einen von  $\varphi$  verschiedenen überführt. Gruppe und Fundamentalbereich gehören zueinander.
- 3. Der Atomkomplex  $\Gamma$ , der innerhalb des einzelnen Fundamentalbereichs  $\varphi$  enthalten ist, kann völlig symmetrielos sein; der zugehörigen Struktur kommt doch der Symmetriecharakter zu, die der zu dem Fundamentalbereich gehörigen Gruppe G entspricht.
- 4. Es kann spezielle Lagen der Atome geben, und zwar auf der Oberfläche der Fundamentalbereiche, die eine gewisse Symmetrie des Atoms notwendig bedingen; gemäß dem vorstehenden Paragraphen.
- 5. Die Verwendung punktueller oder auch symmetrischer Atome kann unter Umständen die Symmetrie der Struktur über den Symmetriecharakter derjenigen Gruppe hinaus erhöhen, die dem Fundamentalbereich  $\varphi$  zugehört, mit dem man operiert.
- 6. Für jedes Punktsystem ist der Inhalt des Fundamentalbereichs  $\varphi$  gleich dem Nten Teil des Fundamentalbereichs  $\Phi$  des zugehörigen Raumgitters, wenn N die Anzahl der Flächen der bezüglichen einfachen Krystallform ist.

Auf eine allgemeinere Erörterung dieser Fragen soll hier nicht eingegangen werden; nur der Hinweis mußte mit aller Deutlichkeit gemacht werden, daß die geometrische Tragweite, die in jedem einzelnen Falle in der Verwendung symmetrischer oder punktueller Atome enthalten ist, allemal der Untersuchung bedarf.

## § 7. Die Bragg'sche Struktur des Diamants.

Die Bragg'sche Struktur des Diamants kann auf ganz elementarem Wege, unabhängig von der allgemeinen Strukturtheorie, aus unseren Vorstellungen über die Qualität der C-Atome abgeleitet werden. Diese Ableitung möge hier zweckmäßig vorausgeschickt werden 1).

Das C-Atom wird als Tetraëder vorgestellt, also auch mit dessen Symmetrie behaftet. Seien also (Fig. 43) 4, 2, 3, 4 die vom Tetraëder T ausgehenden Valenzen; sie fallen in seine vier dreizähligen Axen und sind einseitig gerichtet. Sie gehen nach den Nachbaratomen T', T'', T''', und zwar so, daß je eine Valenz von T', T'', T''', T'''', ebenfalls in die

<sup>4)</sup> Die obige Ableitung habe ich bereits im Jahre 1913, bald nach dem Göttinger Gaskongreß im Anschluß an den von W. Nernst gehaltenen Vortrag ausgeführt. Mitteilung an Nernst erfolgte freilich erst im Herbst, und zwar nach dem Brüsseler Kongreß, auf dem Herr Bragg sein Modell vorzeigte. Die Priorität der Publikation gebührt also durchaus Herrn Bragg. Aber gerade weil meine Ableitung ganz unabhängig davon und auf ganz anderer Grundlage zustande kam, darf sie wohl hier noch eine Stelle finden. Vgl. auch Vorträge über die kinetische Theorie der Materie, Leipzig 1914, S. 66, Anm. 1.

Geraden 1, 2, 3, 4 fällt; naturgemäß in umgekehrter Richtung, wie die Valenzen von T selbst. Beim Tetraëder T' fällt also die eine Valenz 1' mit 1 zusammen, während die Lage der Valenzen 2', 3', 4' noch zu bestimmen bleibt. Dazu ist die Symmetrie der Struktur in Betracht zu ziehen. Das Tetraëder T hat ja bekanntlich drei zueinander senkrechte zweizählige Axen und hat ferner die drei Ebenen 12, 13, 14 als Symmetrieebenen,

Fig. 13.

und diese müssen auch der Gesamtstruktur zukommen. Weiter ist aber auch klar, daß die Mitte M von TT' ein Symmetrieelement der Struktur sein muß. Die einfachste Annahme, die wir machen können, ist die, daß M ein Symmetriezentrum der Struktur ist. Diese Annahme ist zulässig und erweist sich zugleich als ausreichend. Sie führt, wenn man die Verbindungslinien TT'', TT''', TT'''', analog mit Symmetriezentren besetzt, und in gleicher Weise für die Kohlenstoffatome T', T'', T''', T'''', T''''. . . .

operiert, in der Tat direkt zur Bragg'schen Struktur. Daß dies so sein muß, läßt sich auf Grund der allgemeinen Theorie unschwer beweisen. Nur eins soll noch gezeigt werden; daß nämlich der Struktur auch noch solche zweizählige Axen zukommen, die auf den dreizähligen senkrecht stehen und die wir nicht ausdrücklich einführten. In der Tat gehen drei solche Axen durch M; denn durch 11' gehen drei Symmetrieebenen, und diese bedingen mit dem Symmetriezentrum M zusammen von selbst die drei genannten Axen 1).

Wir wollen zweitens zeigen, wie sich die Bragg'sche Struktur auf Grund der Resultate der allgemeinen Theorie ergibt. Dazu schicke ich folgende allgemeine Bemerkungen voraus.

Das wesentlichste Ergebnis der allgemeinen mathematischen Strukturtheorie besteht in der Aufstellung der sämtlichen Gattungen regelmäßiger Punktsysteme. Es gibt deren, wie wir schon erwähnten, 230. Jedes Punktsystem ist durch eine zugehörige Gruppe G von Deckoperationen charakterisiert, in der seine besondere Symmetrie zum Ausdruck kommt; zu jedem von ihnen gehören deshalb auch gewisse Symmetrieaxen, Symmetrieebenen usw., deren Verteilung und Lagerung für dieses Punktsystem charakteristisch ist. Man darf erwarten, daß die zweckmäßige Ausnutzung dieser Gruppen, ihrer Axen, Ebenen usw. ein wirksames Hilfsmittel für die Herstellung geeigneter Strukturen von vorgeschriebener Symmetrie bzw. Krystallklassen sein muß. Dies ist in der Tat der Fall, wie wir zunächst an dem klassischen Beispiel des Diamants zeigen wollen. Die von Bragg

<sup>4)</sup> Um die Atome T und T' symmetrisch zu einander anzuordnen, kann man an sich auch eine zu TT' senkrechte Ebene benutzen, die dann Symmetrieebene der Struktur sein muß. Dies führt aber nicht zu einer Struktur des kubischen Systems, da es in ihm eine zu den dreizähligen Axen senkrechte Symmetricebene nicht gibt.

benutzte Berechnung der Anzahl der Bausteine, die das Parallelepipedon des dem Punktsystem entsprechenden Raumgitters enthält, bildet dafür naturgemäß eine unentbehrliche Grundlage.

Der Diamant gehört der kubischen Holoëdrie an; das hier für den Bragg'schen Satz in Betracht kommende Raumgitter ist daher das Würselgitter. In jeden seiner Würsel W fallen diesem Satz gemäß 8 C-Atome. Ihre an sich, gemäß den Symmetrieverhältnissen, mögliche Lage ist abzuleiten. Es gibt insgesamt zehn verschiedene Gruppen von Deckoperationen, deren Symmetrie diejenige der regulären Holoëdrie ist 1), und jede von ihnen ist in Betracht zu ziehen. Dies scheint zunächst eine weitläufige Erörterung zu bedingen; in Wirklichkeit führen jedoch einige wenige Schlüsse zum Ziele. Sie beruhen auf folgender Erwägung, die allgemeinere Bedeutung besitzt.

Das Gitter ist entweder ein reines Würfelgitter, oder ein flächenzentriertes, oder ein raumzentriertes. Dem ersten Fall entsprechen vier unserer zehn Gruppen, dem zweiten ebenfalls vier, dem dritten zwei. Würde man also von vornherein mit dem flächenzentrierten Gitter operieren, so würden nur vier verschiedene Gruppen zu prüfen sein. Wir wollen aber die Prüfung ganz allgemein durchführen.

Ist das Gitter zunächst ein reines Würfelgitter, so ist der Würfel W sein Fundamentalbereich  $\Phi$ , und das Volumen von  $\varphi$  ist gleich dem 48sten Teil von Ø. Bei allgemeiner Lage des C-Atoms m in den Bereichen \( \phi \) fallen daher in den Würfel \( W \) 48 solche Punkte. Da es aber nur acht sein sollen, so müssen je sechs zusammenfallen. Anders ausgedrückt, jedes dieser Atome ist sechsfach zu zählen; es muß also solche Stellen der Bereiche  $\varphi$  (naturgemäß auf ihrer Oberfläche) geben, in denen sich gerade solche Symmetrieelemente kreuzen, die genau die Sechswertigkeit bedingen. Dies können offenbar nur solche Stellen sein, an denen eine dreizählige Axe mit einem weiteren zweizähligen Symmetrieelement verbunden ist. Die Lage der Symmetrieaxen usw., wie sie in der Theorie der Krystallstruktur angegeben ist, zeigt aber fast unmittelbar, daß dies bei keiner der genannten vier Gruppen, deren Gitter ein reines Würfelgitter ist, zutrifft. Diese vier Gruppen scheiden also aus. Das gleiche läßt sich durch eine analoge Betrachtung für die zwei Gruppen mit zentriertem Gitter beweisen.

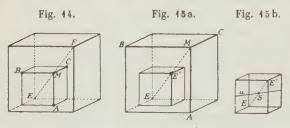
Es bedürfen also nur noch die vier Gruppen mit flächenzentriertem Gitter der Untersuchung; und wenn wir mit Bragg die Notwendigkeit des flächenzentrierten Gitters aus den experimentellen Erscheinungen direkt entnommen hätten, so wäre sogar die vorstehende Überlegung entbehrlich gewesen.

<sup>4)</sup> Vgl. Theorie der Krystallstruktur, S. 549.

Der Fundamentalbereich  $\mathcal{O}$  des flächenzentrierten Gitters beträgt nur den vierten Teil des Würfels W. Andererseits ist gemäß dem Schluß des vorigen Paragraphen der Bereich  $\mathcal{O}$  derjenige Bereich, von dem  $\varphi$  ein 48stel ist; daher fallen in den Würfel W, bei allgemeiner Lage des Strukturpunktes, 4.48 = 192 Punkte. Da es aber nur acht sein dürfen, müssen je 24 zusammenfallen; und daher müssen wir unter den vier Gruppen, die hier noch in Frage stehen, diejenigen heraussuchen, bei denen die Lage der Symmetrieaxen usw. die 24 fache Zählung des Strukturpunktes ermöglicht. Wie eine leichte Sichtung der Figuren zeigt, sind noch zwei Gruppen hierzu tauglich. Nur eine von ihnen führt zu derjenigen Verteilung der Punkte, die die Bragg'sche Struktur ausmachen.

Dies will ich hier auf Grund der in der Theorie der Krystallstruktur enthaltenen Figuren <sup>1</sup>) eingehender darlegen. Es wird am einfachsten durchsichtig, wenn ich die Verteilung der Symmetrieaxen usw. zunächst für die Tetartoëdrie des regulären Systems angebe, und dann die neuen Axen usw. so einfüge, daß dadurch der Symmetriecharakter der Holoëdrie erreicht wird.

Ich gehe vom flächenzentrierten Gitter aus; E sei (Fig. 14) eine Gitterecke, A, B, C seien Flächenzentra und M die Würfelmitte; endlich sei 2a



die Würfelkante. Ich operiere nun weiter mit dem durch diese Punkte bestimmten Würfel w (Fig. 15a) und mit dem ihm eingezeichneten Oktanten (Fig. 15b) 2). Die stark

gezeichneten Geraden dieses Oktanten, die durch E und E' gehen, sind zweizählige Axen, und die Diagonale EE' ist eine dreizählige Axe. Solcher dreizähligen Axen gehen also durch E und E' je vier. Damit ist die Axenverteilung der Tetartoëdrie gekennzeichnet; übrigens gibt es nur diesen einen Fall bei flächenzentriertem Gitter<sup>3</sup>).

Die Axenverteilung des holoëdrischen Bragg'schen Falles ergibt sich hieraus so, daß die noch fehlenden zweizähligen Axen, die zu den dreizähligen senkrecht liegen, — eine von ihnen, u, ist in Fig. 15b gezeichnet — nicht durch E oder E' gehen, sondern durch die Mitte S von EE', und daß diese Mitte zugleich Sitz eines Symmetriezentrums ist, wodurch die Diagonale EE' überdies noch Schnittlinie von drei diagonalen Symmetrieebenen wird  $^4$ ). Dagegen fällt in die Mitte von E' M (Fig. 15a) kein

<sup>4)</sup> Vgl. S. 536, Fig. 64 und S. 442, Fig. 57.

<sup>2)</sup> Diese beiden Figuren sind im doppelten Maßstab der Fig. 14 gezeichnet.

<sup>3)</sup> Vgl. S. 536, Lehrsatz I, bzw. S. 534; es ist die Gruppe  $\mathfrak{T}_2$ .

<sup>4)</sup> Die so bestimmte Gruppe ist die Gruppe  $O_h^7$  von S. 548.

Symmetriezentrum, und es geht auch keine zweizählige Axeu durch diese Mitte hindurch. Dies ist aber genau die Axenverteilung, die wir oben schon auf elementarem Wege ableiteten; E und E' entsprechen den Atomen T und T', und die Mitte S von EE' der Mitte M von TT'.

Wir haben aber nun noch die Bragg'sche Struktur selbst mit Hilfe unserer Gruppe herzustellen. Dazu haben wir die Punkte zu suchen, die 24 fach zu zählen sind. Dies sind die Punkte E und E'; und zwar ist die jedem von ihnen entsprechende Symmetrie gerade die Symmetrie des Tetra- öders; vier dreizählige, drei zueinander senkrechte zweizählige Axen und die durch die dreizähligen Axen gehenden Symmetrieebenen. Überdies zeigt das in der Mitte S von EE' vorhandene Symmetriezentrum, daß E und E' strukturell gleichwertig sind; beide Punkte gehen durch Inversion gegen S ineinander über. Dagegen gibt es, wie man leicht erkennt, keine Operation der Gruppe, die etwa E oder E' nach M bringt  $^1$ ); es ist also in M kein Strukturpunkt vorhanden. Und dies ist, da EE' ein Viertel der Diagonale des Würfels W ist, die Bragg'sche Struktur.

Das Vorstehende zeigt, daß unsere Struktur in der Tat den in § 5 genannten Charakter besitzt. Die gesamte holoëdrische Symmetrie erscheint in zwei Teile zerlegt, und zwar so, daß der eine Teil, und zwar der Hauptteil, in das tetraëdrische Atom verlegt ist, während der Rest in der Anordnung zum Ausdruck kommt.

Noch eine kurze Bemerkung über die zweite Gruppe, die 24 fach zählende Atompunkte enthält. Sie entsteht so aus Fig. 15a, daß die in Fig. 15b durch S gehenden Axen u jetzt ebenfalls durch E gehen, während E' Sitz eines Symmetriezentrums ist $^2$ ); damit werden zugleich die drei durch E' gehenden Seitenflächen der Fig. 15b Symmetrieebenen. Jeder der Punkte E, E' zählt dann in der Tat ebenfalls 24 fach; beide Punkte sind aber nicht strukturell gleichwertig. Dem Punkt E kommt die Symmetrie der enantiomorphen Hemiëdrie zu, dem Punkt E' die der paramorphen oder pentagonalen Hemiëdrie. Alle mit E strukturell gleichwertigen Punkte bilden ein einfaches Gitter der Kante a, und das gleiche gilt für die mit E' gleichwertigen Punkte. Beide Punktsysteme sind, von anderen Gründen abgesehen, schon deshalb nicht verwendbar, weil die in E bzw. E' vorhandene Symmetrie der des C-Atoms widerspricht.

<sup>1)</sup> Wäre die Mitte von E'M ebenfalls Symmetriezentrum, so wäre EM selbst eine Deckschiebung des Punktsystems, während erst 2EM=EF eine Deckschiebung ist. Dies folgt aus dem leicht beweisbaren Satz, daß, wenn ein Punktsystem Inversionen an zwei Punkten A und B gestattet, es dann auch eine Deckschiebung der Lage 2AB gestattet. Vgl. auch den zweiten Teil dieser Abhandlung, § 1.

<sup>2)</sup> Es ist die Gruppe  $O_h^6$  von S. 548 der Theorie der Krystallstruktur.

### § 8. Die Strukturen von Zinkblende und Chlorkalium.

An der Hand der vorstehenden Erörterungen bedarf es nur geringer Überlegungen, um auch die Strukturen von Zinkblende und Chlorkalium anzugeben. Dies gelingt fast unmittelbar und möge hier noch ausgeführt werden.

Die Krystallklasse der Zinkblende ist die der tetraëdrischen Hemiëdrie. Gruppen dieser Klasse mit flächenzentriertem Gitter gibt es nur zwei, von denen, wie sich sofort zeigen wird, nur eine tauglich ist, und die liefert auch die Bragg'sche Struktur.

Analog zu der für den Diamant durchgeführten Rechnung sehen wir, daß in den Würfel W, bei allgemeiner Lage des Strukturpunktes,  $4\cdot 24 = 96$  gleichwertige Punkte fallen. Gemäß dem Bragg'schen Theorem dürfen aber nur je vier Punkte Zn und vier Punkte S in ihm enthalten sein; von den 96 Punkten müssen also wieder je 24 zusammenfallen. Wir können daher nur solche Gruppen benutzen, bei denen die Lage der Axen usw. dies zuläßt. Dies ist nur für eine einzige Gruppe der Fall  $^1$ ). Ihre Axenverteilung ist genau diejenige der obigen Figur  $^45a$ ; zu diesen Axen kommen noch die durch die dreizähligen Axen laufenden Symmetrieebenen. Nur E und E' sind wieder die Punkte, die  $^24$  fach zu zählen sind; sie sind jetzt aber nicht strukturell gleichwertig. Setzen wir also in E ein  $^226$ 0 ein  $^226$ 1 ein  $^226$ 2 ein  $^226$ 3 ein  $^226$ 4 sch  $^226$ 4 sch  $^226$ 5 ein  $^226$ 

Noch einfacher ergibt sich die Struktur des Chlorkaliums, wenn wir wieder davon ausgehen, daß in den Würfel W je vier Atome Cl und vier Atome K fallen. Die Krystallklasse ist die enantiomorphe oder plagiëdrische Hemiëdrie. Bei allgemeiner Lage des Strukturpunktes fallen auch hier in den Bereich  $\mathcal{O}$  24 Strukturpunkte, in den Würfel W also 24 oder 48 oder 96, je nachdem ein Würfelgitter, ein zentriertes Gitter oder ein flächenzentriertes Gitter zugrunde gelegt wird. Andererseits müssen gemäß dem Bragg'schen Theorem in W je vier Atome Cl und vier Atome K liegen, so daß die bezüglichen Atome je nach der Art des Gitters 6 fach, 12 fach oder 24 fach zu zählen sind. Nur der letzte Fall ist tatsächlich realisiert, und zwar nur an einer einzigen Gruppe  $^3$ ). Die Axenverteilung

Ebenso erkennt man aus den Erörterungen von S. 541 ohne weiteres, daß die Gruppen mit Würselgitter und mit zentriertem Gitter sich nicht eignen.

<sup>1)</sup> Es ist die mit  $\mathfrak{T}_d^2$  bezeichnete Gruppe, a. a. O. S. 541.

<sup>2)</sup> Die zweite der obenerwähnten Gruppen enthält höchstens 12 fach zu zählende Punkte und scheidet daher aus; auch für sie sind es die Punkte E und E'; a. a. 0. S. 544.

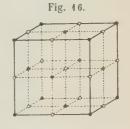
<sup>3)</sup> Es ist die Gruppe  $O^3$  von S. 543. Keine der übrigen Gruppeh dieser Krystall-klasse (es gibt insgesamt acht) besitzt Punkte, die so zu zählen sind, wie oben gefordert wird.

entspringt auch für sie aus der Fig. 15a, und zwar so, daß man in  $E_r$ , aber nicht auch in E', noch die zu den dreizähligen Axen senkrechten zweizähligen Axen  $u_1$ ,  $u_2$  hinzufügt. Zweizählige Axen dieser Art gehen auch wieder durch M; doch sind die Punkte M und E nicht strukturell gleichwertig. Wir können daher in E und M verschiedene chemische Atome einsetzen, insbesondere in E ein Cl-Atom, in M ein K-Atom, und

dies ist die Bragg'sche Struktur (Fig. 16). Die Symmetrie der Cl-Atome und der K-Atome ist

die der zugehörigen Krystallform.

Eine Frage bedarf nun noch der Erörterung; nämlich die, ob die Verwendung punktueller Atome bei den vorstehenden Strukturen im Sinne von § 6 die gewollte Symmetrie der Anordnung etwa von selbst erhöht. Für den Diamant, der der Holoëdrie angehört, ist diese Frage allerdings



gegenstandslos. Für die Zinkblende ist sie zu verneinen, für das Chlorkalium ist sie aber zu bejahen, was durchaus der Erwähnung bedarf, und wovon man sich leicht überzeugen kann.

Die notwendige Eigensymmetrie, die jedes Atom im Falle der Zinkblende besitzen muß, ist die Symmetrie des Tetraëders; zu der notwendigen Eigensymmetrie gehört also kein Symmetriezentrum. Wird das Atom punktuell angenommen, z. B. das in E liegende, so erhält es ein Symmetriezentrum, aber dies ist kein Symmetriezentrum für die gesamte Struktur. Wie die Fig. 15 a zeigt, wäre nämlich E' nur dann ein Symmetriezentrum für die Struktur, wenn auch in M ein Atom vorhanden wäre, und dies ist nicht der Fall.

Anders ist es bei der Struktur des Chlorkaliums. Hier ist die notwendige Eigensymmetrie jedes Atoms die enantiomorphe Symmetrie des Systems, ihm fehlt also ebenfalls ein Symmetriezentrum. Wird nun wieder jedes Atom punktuell angenommen, oder ihm überhaupt ein Symmetriezentrum erteilt, so ist dies, wie die Fig. 46 unmittelbar erkennen läßt, jetzt auch ein Symmetriezentrum für das gesamte Punktsystem; die Gruppe der Deckoperationen des Punktsystems erfährt also auf diese Weise in der Tat eine Erhöhung und sein Symmetriecharakter wird holoëdrisch.

Diese Beispiele mögen hier zunächst genügen; sie sollten wesentlich erkennen lassen, daß die Resultate der allgemeinen mathematischen Theorie die Bestimmung der Struktur gestatten und insofern ein wertvolles Hilfsmittel für ihre Konstruktion abgeben. Auf die Ableitung weiterer Strukturen komme ich im zweiten Teil meiner Darstellung zurück.

## XXXII. Über den Calcit von Diósgyör.

Von

### A. Franzenau in Budapest 1).

(Hierzu Tafel XII.)

Nicht weit von der Burg bei Diósgyör im Borsoder Komitate sowie auch in dem nahe gelegenen »Fényeskö« genannten Forstärarialsteinbruch wird ein massiger, graulicher oder weißer, auf Grund stratigraphischer Verhältnisse als zur Juraperiode gehörend bestimmter, Kalkstein gebrochen, welcher als Baustein oder auch als Schlegelgut zur Pflasterung der Wege Verwendung findet.

Die Masse des Kalksteines ist nicht überall homogen, stellenweise durchziehen ihn Sprünge, deren Wände krystallisierter Kalk bedeckt.

Die Krystalle schieden sich meistens knapp nebeneinander gereiht, beinahe in paralleler Stellung aus, so, daß nur ihre Enden frei sind. Seltener kommt es vor, daß wenigstens die eine Hälfte der Krystalle ganz zur Ausbildung gelangte.

Auf einer Stufe sitzt eine jüngere, krystallinische, kohlensaure Kalkgeneration auf den Krystallen.

Die untersuchten Krystalle habe ich unter den nahezu achtzig kleineren und größeren, Krystalle tragenden Stücken und einigen freien Krystallen ausgewählt, welche Herr Joseph Budai, Professor am Miskolczer evangelisch-reformierten Gymnasium, mir zur Verfügung stellte. Von demselben erhielt ich auch die Angabe der Fundorte, weiterhin die Bemerkungen über die Verwendung des Kalksteines.

Für seine Freundlichkeit, welche es mir möglich machte, dieses neue Calcitvorkommen bekannt zu machen, nehme er hierorts meinen verbindlichsten Dank entgegen.

<sup>4)</sup> Vorgelegt in der Sitzung der ungarischen Akademie der Wissenschaften am 6. Februar 1914. Der ungarische Text erschien im »Math. éstermészettud. Értesítö« der Akademie. Band 32.

Von den Krystallen sind die kleineren wasserhell, die größeren mehr oder weniger gelblich oder graulich gefärbt. Das größte Individuum, die Hälfte eines Krystalles, ist 43 mm lang.

An den Krystallen bestimmte ich folgende zwölf, derzeit schon bekannte Formen:

$\sigma = \{5\overline{2}\overline{3}\}$	$\infty$ $R^{4}_{3}$	{7480}
$m = \{3\overline{1}\overline{1}\}$	+4R	{4041}
$p = \{100\}$	+ $R$	{4044}
$\varphi \cdot = \{11\overline{1}\}$	-2R	{0221}
$\mathcal{\Xi} \cdot = \{22\overline{3}\}$	-5R	$\{05\overline{5}1\}$
$\Pi \cdot = \{33\overline{5}\}$	— 8 <i>R</i>	{0881}
$K:=\{207\}$	+ $R3$	$\{24\overline{3}4\}$
$N := \{50\overline{3}\}$	+ R4	$\{53\overline{8}2\}$
$\mathfrak{f} := \{43\overline{3}\}$	$-\frac{5}{4}R\frac{7}{5}$	$\{4674\}$
$i := \{54\overline{4}\}$	$-\frac{7}{5}R_{7}^{9}$	$\{18\overline{9}5\}$
$\mathfrak{p} \colon = \{21\overline{2}\}$	-2R2	{1341}
$II = \{62\overline{5}\}$	$ R_{3}^{1}$	$\{4\cdot7\cdot\overline{1}\overline{1}\cdot3\}$

Mit Ausnahme eines Krystalles, dessen Habitus die Form {335} bedingt, tritt als Träger der Kombinationen allemal die Form {111} auf.

Am ersteren Krystall wurde mit ziemlich großen Flächen {111} und mit untergeordneten {311} bestimmt. Letztere führen insgesamt mit verschieden großen Flächen die Formen {335}, {503} und {242}; die meisten {201} und {100}; an zwei Krystallen wurde mit kleinen Dimensionen {311} bemerkt; die weiteren Formen gelangten nur je an einem Krystall als schmale Flächen zur Ausbildung.

Über die Flächenbeschaffenheit der einzelnen Formen kann folgendes berichtet werden:

Vorzüglich reflektieren und glatt sind die Flächen von {335} und {311}.

Glatt und glänzend, manchmal aber auch etwas matt, sind diejenigen von {111}. In beiden Fällen ist aber ihre Reflexionsfähigkeit immer sehr gut. Nur in zwei Fällen nahm ich wahr, daß den Glanz der Fläche sanft wellenförmige, im großen ganzen horizontale Streifen beeinflussen.

Stark glänzen auch die Flächen der  $\{24\overline{2}\}$ -Form, nur sind sie selten glatt. Auf den Oberflächen kommen nämlich formlose, durch krumme Linien begrenzte Erhöhungen vor.

Meistenteils zusammen und mit identisch entwickelten Flächen nehmen die Skalenoëder (201) und (503) an den Kombinationen teil. Ihre Flächen, wenn glänzend, was wohl eine seltene Erscheinung ist, sind der [100:201]-Zonenaxe parallel gerieft. Dieselbe Erscheinung konnte auch an den häufig matten Flächen bemerkt werden. Die Oberslächen der meisten hierzu gehörenden Flächen sind aber korrodiert. Mit dieser Ausbildungsweise in

Verbindung sitzen auf den Flächen kleine mit abgerundeten Spitzen versehene Kegel, deren freie Enden gegen die stumpfen Endkanten des Skalenoëders geneigt sind.

Die nur einmal konstatierte Fläche von {223} ist horizontal gestreift.

Die schmalen Flächen des Grundrhomboëders {400} sind mehr oder weniger rauh.

Die Flächen der weiteren vier Formen bilden schmale Streifen, während aber jene von  $\{5\overline{2}\overline{3}\}$  und  $\{62\overline{5}\}$  stark glänzen, reflektieren die in der  $[44\overline{4}:400]$ -Zone gelegenen  $\{43\overline{3}\}$  und  $\{54\overline{4}\}$  nur sehr schwach.

Zu den gemessenen, der Bestimmung der Formen dienenden, Winkelwerten füge ich auch die berechneten bei, welche sich auf den von Malus (111): (100) = 44°36'34" festgestellten Grundwert beziehen.

## Beschreibung der untersuchten Krystalle.

### 4. Krystall.

(Tafel XII, Fig. 4.)

Hell gelblich gefärbtes, in der Richtung der Hauptaxe 8 mm langes Bruchstück.

Die bestimmten Formen in abnehmender Größe sind daran:

$$\begin{array}{lll} \varphi \cdot &= \{11\overline{1}\} & -2R \\ \mathfrak{p} \colon &= \{21\overline{2}\} & -2R2 \\ H \cdot &= \{33\overline{5}\} & -8R \\ K \colon &= \{20\overline{1}\} & +R3 \\ N \colon &= \{50\overline{3}\} & +R4 \\ p &= \{100\} & +R \\ \mathfrak{i} \colon &= \{54\overline{4}\} & -\frac{7}{5}R\frac{9}{7} \\ \mathfrak{f} \colon &= \{43\overline{3}\} & -\frac{5}{4}R\frac{7}{5} \end{array}$$

An diesem Krystall ist die eine Fläche von {111} horizontal gestreift. Zur Bestimmung der Formen dienten die Winkelwerte:

Winkelbezeichnung:	Messung:	Rechnung:
(444): (444)	101014'	101° 9′
: (400)	50 37	50 35
: (335)	19 36	19 39
: (433)	7 56	8 12
: (544)	6 4	6 21
: (212)	16 51	17 5
$(20\overline{1}):(2\overline{1}0)$	35 48	35 36
: (242)	26 4	26 7
$(50\overline{3}):(5\overline{3}0)$	42 19	44 46
: (212)	23 43	23 2
$(21\overline{2}):(12\overline{2})$	26 46	26 44

## 2. Krystall.

(Tafel XII, Fig. 2.)

Das hellgelbliche, in der Richtung der Hauptaxe 6 mm messende Stück einer Krystallspitze, an welcher in abnehmender Größe folgende Formen beobachtet wurden:

$$egin{array}{lll} egin{array}{lll} egin{arra$$

Mit Ausnahme der Flächen von  $\{11\overline{4}\}$ ,  $\{21\overline{2}\}$  und  $\{33\overline{5}\}$  besitzen alle anderen verschleierten Glanz.

Die Bestimmung der Formen wurde auf Grund folgender Messungsresultate erzielt:

Winkelbezeichnungen:	Messung:	Rechnung:
$(100):(11\overline{1})$	50° 32′	50° 35′
(117):(171)	404 5	101 9
: (335)	19 49	19 39
: (212)	17 10	17 5
$(22\overline{3}):(33\overline{5})$	4 5	4 14
$(50\overline{3}):(5\overline{3}0)$	41 29	44 46
$(21\bar{2}):(12\bar{2})$	27 6	26 44

## 3. Krystall.

In der Richtung der Hauptaxe 9 mm langes, lichtgelbes Krystallende. Folgende Formen wurden in abnehmender Größe beobachtet:

$$egin{array}{lll} arphi & = \{141\} & -2R \\ arPhi & = \{33\overline{5}\} & -8R \\ oldsymbol{\mathfrak{p}} & = \{24\overline{2}\} & -2R2 \\ N & = \{50\overline{3}\} & +R4 \\ K & = \{20\overline{4}\} & +R3 \\ oldsymbol{\mathfrak{p}} & = \{400\} & +R \end{array}$$

Die zu der Form {201} gehörenden Flächen reflektieren sehr schwach. Dieser Eigentümlichkeit ist es zuzuschreiben, daß die mit ihnen gewonnenen Messungen mit den berechneten wesentliche Differenzen zeigen. Die übrigen Flächen glänzen genügend gut. Die Endkanten von {111} sind sägeartig stark korrodiert.

Mittelst folgender Messungswerte wurde die Bestimmung der Formen erzielt:

Winkelbezeichnung:	Messung:	Rechnung:
$(400):(44\overline{4})$	50° 35′	50° 35′
$(44\overline{4}):(4\overline{4}4)$	101 5	101 9
: (335)	19 35	19 39
: (212)	17 1	17 5
$(33\overline{5}):(21\overline{2})$	16 18	16 2
(207):(270)	35 57	35 36
: (212)	25 27	26 7
: (503)	5 36	5 26
$(50\overline{3}):(21\overline{2})$	23 22	23 2
$(21\overline{2}):(12\overline{2})$	26 49	26 44

### 4. Krystall.

Beinahe wasserhell, nur sehr wenig ins gelbliche neigend. In der Richtung der Hauptaxe 40 mm langes Krystallende. Die die Kombination bildenden Formen, in abnehmender Größe angeführt, sind:

$$\begin{array}{lll} \varphi \cdot &= \{11\overline{1}\} & -2R \\ II \cdot &= \{33\overline{5}\} & -8R \\ \mathfrak{p} \vdots &= \{21\overline{2}\} & -2R2 \\ N : &= \{50\overline{3}\} & +R4 \\ K : &= \{20\overline{1}\} & +R3 \\ p &= \{100\} & +R \end{array}$$

Die Flächen der  $\{44\overline{4}\}$ - und  $\{33\overline{5}\}$ -Formen zeigen starken Glanz, die weiteren sind alle nur matt glänzend.

Die erwähnten Formen bestimmen die Winkelwerte:

Winkelbezeichnung:	Messung:	Rechnung
(400): (444)	50°33′	$50^{\rm o}35'$
$(41\overline{4}):(3\overline{5}3)$	112 40	112 44
: (550)	76 23	75 38
$(20\overline{1}):(21\overline{2})$	25 44	26 7
$(21\overline{2}):(\overline{2}12)$	435 29	135 18

## 5. Krystall.

Von graulicher Farbe. Ist der größte der untersuchten Krystalle, da seine Länge, ohne daß von dem unteren Ende etwas sichtbar wäre, in der Richtung der Hauptaxe 12 mm mißt.

In abnehmender Größe wurden daran konstatiert die Formen:

$$egin{array}{lll} arphi &= \{111\} & -2R \\ \mathfrak{p} \colon &= \{212\} & -2R2 \\ H \cdot &= \{335\} & -8R \\ p &= \{100\} & +R \end{array}$$

und mit größeren Flächen das {201}-Skalenoëder. Alle Flächen führen die eingangs bei der Beschreibung dieser Form erwähnten kleinen, abgerundete Spitzen tragenden Kegel, wodurch sie zu Winkelbestimmungen ganz untauglich sind.

Die Flächen des {111}-Rhomboëders sind stark glänzend; weniger die des {212}-Skalenoëders und {335}-Rhomboëders; das nur als schmale Streifen zur Ausbildung gelangte {100}-Grundrhomboëder hat verschleierten Glanz.

Die Formen der Kombination wurden mittelst folgenden Winkelmessungsresultaten fixiert:

Winkelbezeichnung:	Messung:	Rechnung:
(447): (471)	101°10′	1010 9'
: (212)	16 54	17 5
: (001)	107 45	107 44
: (335)	19 37	19 39
$(21\overline{2}):(12\overline{2})$	26 51	26 44
$(33\overline{5}):(21\overline{2})$	46 40	16 2

### 6. Krystall.

(Tafel XII, Fig. 3.)

Dies ist das Individuum, welches bei den allgemeinen Auseinandersetzungen der Krystalle als ganz allein stehend gegenüber den anderen angeführt wurde. Es ist wasserklar, durchsichtig; in der Richtung der Hauptaxe nur 2 mm lang. Die Kombination weist nur drei Formen auf, welche in abnehmender Größe folgende sind:

$$egin{array}{ll} \Pi \cdot &= \{33\overline{5}\} & -8R \\ \varphi \cdot &= \{11\overline{4}\} & -2R \\ m &= \{3\overline{4}\} & +4R \end{array}$$

Die Flächen von {335} reflektieren gut, sehr gut die von {111}; diejenigen von {311} können wegen ihrer Kleinheit nicht zur Geltung gelangen.

Bei den Bestimmungen der Formen waren die folgenden Winkelwerte maßgebend:

Winkelbezeichnung:	Messung:	Rechnung:
(447):(474)	101° 6′	401° 9′
: (335)	19 40	19 39
: (113)	139 10	138 54
$(33\overline{5}):(44\overline{3})$	21 7	21 27
: (353)	64 33	64 33

## 7. Krystall.

(Tafel XII, Fig. 4.)

Von hell graulicher Farbe. In der Richtung der größten Dimension 5 mm langes Bruchstück vom Mittelteil eines Krystalles. Die zur Bestimmung gelangten Formen sind in abnehmender Größe:

$$\begin{array}{lll} \varphi \cdot &= \{11\overline{1}\} & -2R \\ K \colon &= \{20\overline{1}\} & + R3 \\ H \cdot &= \{33\overline{5}\} & -8R \\ \mathfrak{p} \colon &= \{24\overline{2}\} & -2R2 \\ N \colon &= \{50\overline{3}\} & + R4 \\ \sigma &= \{5\overline{2}\overline{3}\} & \infty & R\frac{4}{3} \\ m &= \{3\overline{1}\} & +4R \\ H &= \{62\overline{5}\} & -R\frac{1}{3} \end{array}$$

Die bestglänzenden Flächen gehören der  $\{33\overline{5}\}$ -Form an, sehr glänzen die der  $\{24\overline{2}\}$ . Die Güte der Flächen von  $\{44\overline{4}\}$  beeinflussen auf ihren Oberflächen auftretende Streifen. Neben mattem Glanz geben noch gute Reflexe die Flächen von  $\{20\overline{4}\}$  und  $\{50\overline{3}\}$ . Das minder große Auftreten der Flächen der weiteren Formen wirkt auf ihre Reflexionsfähigkeit.

Die die Kombination bildenden Formen wurden vermöge der folgenden gewonnenen Winkelmessungen bestimmt:

man division of the same of th	OD GELLIALS .	
Winkelbezeichnung:	Messung:	Rechnung
$(41\overline{4}):(4\overline{4}4)$	1010 1'	1010 9'
: (242)	16 52	17 5
$: (\overline{3}5\overline{3})$	67 14	67 19
: (335)	49 39	19 39
: (625)	24 35	24 35
$(21\overline{2}):(12\overline{2})$	26 37	26 44
: (221)	87 51	87 54
: (212)	44 45	44 41
: (625)	7 9	7 5
$(33\overline{5}):(44\overline{3})$	21 22	21 27
$(5\overline{3}\overline{3}):(62\overline{5})$	45 39	45 46
$(20\overline{4}):(2\overline{4}0)$	35 37	<b>35 3</b> 6
: (212)	26 2	26 7
$: (62\overline{5})$	18 54	19 2

8. Krystall. (Tafel XII, Fig. 5.)

Das wasserklare Bruchstück erreicht in der Richtung der Hauptaxe nahezu 4 mm.

Die daran festgestellten Formen sind in abnehmender Größe:

$$egin{array}{lll} arphi & = \{11\overline{4}\} & -2R \\ II & = \{33\overline{5}\} & -8R \\ N & = \{50\overline{3}\} & +R4 \\ K & = \{20\overline{4}\} & +R3 \\ p & = \{100\} & +R \\ \mathfrak{p} & = \{21\overline{2}\} & -2R2 \end{array}$$

Am besten glänzen die Flächen von der {111}-Form, minder gut die von {335}. Die Reflexe der Flächen der übrigen Formen sind trübe.

Bei der Erörterung der Kombination dienten zur Bestimmung der Formen die in folgendem gegebenen Messungsresultate:

Winkelbezeichnung:	Messung:	Rechnung:
$(41\overline{4}):(100)$	50° 33′	50° 35′
: (171)	101 8	101 9
: (212)	17 6	17 5
(100): (010)	75 14	74 55
: (201)	29 17	29 2
<b>:</b> (503)	34 39	34 28
(210): (201)	35 38	35 36
$(5\overline{3}0):(50\overline{3})$	41 58	41 46
$(21\overline{2}):(2\overline{2}1)$	87 46	87 51
$(41\overline{4}):(33\overline{5})$	19 44	19 39
: (503)	37 2	36 58

Die Winkelmessungen führte ich im mineralogisch-petrographischen Institut der Budapester Universität mit Erlaubnis des Herrn Professors Dr. Joseph Krenner aus, dem ich für seine Liebenswürdigkeit verbindlichsten Dank sage.

## XXXIII. Arsenopyrit und Bournonit von Rozsnyó:

Von

## Karl Zimányi in Budapest 1).

(Hierzu Tafel XIII.)

Im verflossenen Sommer des Jahres 1913 sammelte ich in einigen Bergbaurevieren des Gömörer Komitates Mineralien für das ungar. Nationalmuseum; von Rozsnyó brachte ich Stufen des von diesem Bergorte bisher nicht bekannten Arsenopyrits und Bournonits mit.

Der Arsenopyrit enthält außer den gewöhnlichen Bestandteilen noch Ni, Co und etwas Pb; der Bournonit kommt ähnlich wie in Lucziabánya $^2$ ) auf Spateisenstein vor.

Beide Mineralspezies fanden sich in der Szadlovszky-Grube der Rimamurány-Salgótarjáner Eisenwerks-Aktiengesellschaft.

Das Vorkommen des Arsenopyrits ist von zweierlei Art, das erstere scheint sehr spärlich zu sein, da ich trotz eifrigen Suchens und Nachfragens nur ein kleines Handstück in dem Erzvorrat der Röstofenanlagen fand. Der Arsenopyrit sitzt auf flachen, linsenförmigen Rhomboëdern von Eisenspat, seine Begleiter sind Chalkopyrit, Tetraëdrit und blättriger Muskovit.

Die dünnprismatischen bis nadelförmigen Kryställchen (Taf. XIII, Fig. 4) erreichen eine Länge von 4-3 mm bei einer Breite von 0,3-0,5 mm und haben eine gelblichbraune Anlauffarbe; dieselben sind entweder mit ihrer ganzen Länge oder an einem Ende des Kryställchens angewachsen. Am freien Ende sieht man die kleinen, glänzenden Flächen des Domas  $q\{011\}$ , zuweilen mit einem stumpferen, jedoch unbestimmbaren  $\{0hl\}$ ; die Prismenflächen haben eine sehr gestörte Oberfläche. Die Messungen konnten nur approximative Werte liefern.

Vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der ungar. Akademie d. Wissenschaften am 8. Juni 1914. Aus dem ungar. Original Mathem. és természettud. Értesítő 1914. 32, 5. Heft, vom Verf. mitgeteilt.

<sup>2)</sup> Annales histor. natur. Musei Nation. Hungar. 1913. 11, 270.

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(1\overline{1}0) =$	67°3′—67°23′	68° 13′
(011):(011) =	99 4 99 27	99 50

Sämtliche Kryställchen des einzigen Exemplares hätten kaum genügt für eine vollständige chemische Analyse, deshalb mußte ich mich auf den qualitativen Nachweis des Fe, S und As beschränken.

Das zweite Vorkommen ist häufiger. Die stark glänzenden, zinnweißen Arsenopyritkrystalle sind in derbem Fahlerz eingewachsen, welches an einigen Horizonten im Spateisenstein sich findet. Der Arsenopyrit kommt hauptsächlich auf dem VII., weniger häufig auf dem IX. Horizont vor 1).

Die Farbe dieses Arsenopyrits ist auffallend licht, besonders an den frisch ausgelösten Krystallen; größtenteils erreichen dieselben nur 0,5—4 mm, selten 3—4 mm. Die Arsenopyritkrystalle findet man gewöhnlich sehr spärlich im Fahlerz, nur selten kommen einzelne Partien zum Vorschein, wo die kleinsten Kryställchen dichter eingebettet liegen. Zugleich sind im Fahlerz auch kleine prismatische Quarzkrystalle von der einfachen, gewöhnlichen Kombination, und ziemlich häufig Chalkopyritkörner zu sehen.

Die beobachteten Formen sind:  $n\{012\}$ ,  $m\{140\}$ ,  $q\{014\}$ ,  $e\{104\}$ , das letztere Makrodoma fand ich nur an einem Krystall. Der Habitus der Kombinationen ist domatisch oder prismatisch (Taf. XIII, Fig. 2—4), die kleinsten Krystalle haben oft pyramidale Ausbildung, da die Formen  $n\{012\}$  und  $m\{140\}$  im Gleichgewichte zur Entwicklung kamen.

Seltener sind die Zwillinge nach  $m\{110\}$ , welche nach der Zwillingsfläche dicktafelig sind, wie dies die Fig. 4—5 auf Taf. XIII veranschaulichen.

Das größere Differieren der Winkelwerte ist Folge der starken Streifung oder der gestörten Flächenbeschaffenheit. Die berechneten Werte in der folgenden Winkeltabelle beziehen sich auf den Arsenopyrit von Hohenstein<sup>2</sup>), und *n* auf die Zahl der gemessenen Kanten.

	Beobachtet:	92	Bei	ech	net:
$m: m' = (110): (1\overline{1}0)$	$= 68^{\circ}21'$	4.4	680	13	0"
$q:q'=(011):(0\overline{1}1)$	= 99 38	10	99	49	48
$n: n' = (012): (0\overline{1}2)$	=61 32	10	61	25	40
m:e = (110):(101)	<b>=</b> 43 58	4	44	0	3
:q = :(011)	= 64 36	4	64	35	39
: n = : (012)	$=73 \ 10$	2	73	21	25
q:n=(011):(012)	= 19 11	3	19	12	4

<sup>4)</sup> In Dobsina (Kom. Gömör) in der Grube »Gute Hoffnung« am Gugelberg, und in Felsöszalánk (Kom. Szepes) in der Grube »Adam Eva« kommt Arsenopyrit ebenfalls in derbem Fahlerz vor.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 1878. 2, 335.

	Beobachtet:	n	Berechnet:
q:q=(011):(01	$(1) = 50 \ 30$	4	50 48 42
$n: \underline{n} = (012): (\underline{01}$	(2) = 33 49	4	33 47 40
$m:\underline{m}=(110):(11$	$0) = 43 \ 14$	4	43 34 0

Herr Victor Zsivny, Chemiker des ung. National-Museums, hatte die Güte, die chemische Untersuchung und die Bestimmung des spezifischen Gewichtes auszuführen; das Gewicht beträgt bei 11° C. 6,1.

Bekannterweise enthalten manche Arsenopyrite Co oder Ni, einzeln oder auch gleichzeitig; der Kobaltgehalt steigt beim Danait bis auf 16 %, der Nickelgehalt bleibt gewöhnlich unter 1 %. Bei Durchsicht der vorhandenen Analysen fand ich nur zwei, wo der Nickelgehalt 4 % übersteigt; der eine Arsenopyrit stammt von Chalcaltaya in Bolivien 1), der andere von Neusorg 2).

Bei meinem vorjährigen Aufenthalte in Rozsnyó konnte ich nicht genügendes Material zu einer vollständigen chemischen Analyse sammeln; diesen Sommer sammelte ich neuerdings, hoffentlich gelingt es mir, von diesen neueren Stufen geeignetes Material in genügender Menge zur quantitativen Analyse zu erhalten.

Die qualitative Untersuchung lieferte einen neuen Beweis, daß manche Erze von Rozsnyó, wenn auch nur sporadisch, Ni und Co enthalten. In Rozsnyó und seiner näheren Umgebung fanden sich in den 40er und 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts neben Fahlerz und Kupferkies in Nestern auch Ni- und Co-Erze, welche kurze Zeit bergmännisch gewonnen wurden, namentlich am »Roßgang« und »Aureliagang«3).

Der Bournonit kommt ähnlich wie in Horhausen und Oberlahr auf Siderit vor, die Begleitminerale sind größtenteils auch dieselben. Der Krystalltypus ist gänzlich verschieden von demjenigen, welchen die schönen Bournonite von Nagybánya, Felsöbánya, Kapnikbánya oder Nagyág aufweisen.

Die Krystalle sind dicktafelförmig, meistens klein, erreichen kaum 1 mm Dimension, selten finden sich auch größere bis zu 3-4 mm.

Die Flächen haben guten Glanz, sie sind jedoch bei den größeren zuweilen angegriffen und von mattem Glanz. Häufiger Begleiter des Bournonits ist krystallisierter Tetraëdrit, seltener Chalkopyrit, Galenit und Sphalerit. Kleine, braungelbe, durchsichtige Kryställchen dieses letzteren sitzen zuweilen auf dem Bournonit oder Tetraëdrit.

<sup>4)</sup> Berg- und Hüttenmänn. Zeitung. 1864. 23, 130-131.

Neues Jahrb. für Mineralogie usw. 4890. 1, 99-400; Refer. diese Zeitschr.
 4893. 21, 449.

<sup>3)</sup> Bányász. és Kohászati Lapok 1879. 12, 52 und G. Eisele, Bergmänn. Monographie der Komitate Gömör und Kishont (ungarisch). Selmeczbánya 1907. 1, 283.

Die gemessenen Krystalle waren alle Zwillinge nach  $m\{110\}$ ; es wurden folgende Formen nachgewiesen:

a {100}	$m\{110\}$
b {010}	ω {340}
$c\{001\}$	f{120}
$x\{102\}$	i {430}
o {101}	u {112}
k{013}	y {111}
n {011}	$\mu$ {332}
e {210}	e {121}
l {320}	

Der Kombinationstypus der Krystalle ist in Taf. XIII, Fig. 7 veranschaulicht, welche sehr an die Bournonite von Oberlahr 1) und von Saint-Pierre du Mésage 2) erinnert. Neben den herrschenden Basisflächen sind gut entwickelt  $o\{101\}$  und  $u\{112\}$ , seltener auch  $n\{011\}$ ; die Formen der Prismenzone sind im allgemeinen untergeordnet, zuweilen sind  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$  mit breiteren Flächen vorhanden. Die häufigsten Formen sind  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{101\}$ ,  $m\{110\}$  und  $u\{112\}$ , welche ich an jedem untersuchten Krystall fand; nicht beständig, aber gewöhnlich sind  $e\{210\}$ ,  $x\{102\}$  und  $b\{010\}$  vorhanden.

Die Basisfläche ist oft von gestörter Beschaffenheit, an manchen Krystallen ist eine feine Streifung parallel den Kanten [o, c] wahrnehmbar, wodurch die Zwillingsverwachsung auch an der Basisfläche sichtbar wird. Die Prismenflächen sind meistens glatt, hingegen die Pyramidenflächen von  $u\{112\}$  zart aber dicht gestreift, parallel den Kanten [o, n].

An einem kleinen Handstücke waren die Bournonitkrystalle größer, als Begleitminerale waren noch Sphalerit, Chalkopyrit und Quarz auf dem Spateisenstein aufgewachsen.

In nachstehender Tabelle sind die an acht gemessenen Krystallen gewonnenen Winkelwerte mit den berechneten<sup>3</sup>) zusammengestellt.

	Berechnet:	n	Beobachtet:
a:e = (100):(2	$(10) = 25^{\circ} 6'$	12	25° 8′
: l = : (3)	$20) = 31 \ 51$	4	32 4
: m = : (1)	10) = 43 12	17	43 40 *
$: \omega = : (3)$	(40) = 54 23	3	54 24
: f = : (4.9)	$(20) = 64 \ 59$	2	64 56
: i = : (13)	30) = 70 29	4	70 26
c: x = (001): (10)	$(02) = 25 \ 30$	4.4	25 33

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen. 4865. 11, 63-94.

<sup>2)</sup> A. Lacroix, Mineralogie de France. 1897. 2, 707, Fig. 11.

<sup>3)</sup> Mineralog. Magazine, 1884, 6, 59; Refer. in dieser Zeitschr. 1886, 11, 175.

	Beobachtet:	n	Berechnet:
c:o=(001):(101)	$= 43^{\circ}42'$	24	43043' *
$: \varkappa = (013)$		4	16 37
: n = : (011)	= 41 45	8	41 53
: u = : (112)	= 33 16	20	33 45
: y = : (111)	= 52 41	12	52 40
$: \mu = : (332)$	= 6251	2	63 3
m:o = (110):(101)	= 59 38	4.4	59 44
o: u = (101): (112)	$= 28 \ 17$	20	28 16
: n = : (011)		5	57 28
m: n = (410): (011)	= 62 50	4	62 48
$: \varrho = : (121)$	= 31 46	4	34 50
$u: u' = (112): (\overline{1}12)$	= 47 4	4	47 8
o: f = (101): (120)	= 71   4	4	71 2
: i = : (130)	= 76 36	4	76 37
y:f=(111):(120)	= 41 14	4	44 10
$a:\underline{a} = (100):(\underline{100})$	= 93 44	6	93 40
$:\underline{b} = :(\underline{010})$	= 3 42	5	3 40
$: \underline{m} = : (\underline{1} \underline{1} \underline{0})$	=50 26	2	<b>50</b> 30
$a : \underline{e} = (100) : (210)$	= 68 38	2	68 32
$m:\underline{m}=(110):(\underline{110})$	= 747	4	7 20
$o:\underline{o}=(101):(\underline{101})$	= 60 33	6	60 32
$: \underline{n} = : (\underline{011})$	= 3 11	2	3 4
$u:\underline{u}=(112):(\underline{112})$	= 4 11	6	4 0
$: \underline{n} = : (\underline{011})$	= 25 20	5	25 12
: <u>o</u> + :( <u>101</u> )	= 32 28	2	32 16

Der Spateisenstein ist in Rozsnyó das Haupterz des Bergbaues; in ihm kommen zwar der Tetraëdrit und Chalkopyrit häufig genug vor, aber nicht in solcher Menge, daß ihre bergmännische Gewinnung sich lohnen würde.

Der krystallisierte Tetraëdrit<sup>1</sup>) kam in neuerer Zeit wieder vor; neben einfachen Tetraëdern finden sich auch dessen Kombinationen mit  $n\{211\}$ ,  $d\{110\}$  und  $a\{100\}$ .

Sphenoidische Krystalle des Chalkopyrits sind selten neben Tetraëdrit und linsenförmigen Sideritrhomboëdern.

Der Galenit ist an den Gangstücken grobkörnig oder bildet an den Kluftslächen und Drusenräumen Krystalle von der Größe 1—10 mm, entweder einfache Hexaëder oder in Kombination mit dem Oktaëder.

<sup>&#</sup>x27;4) Földtani Közlöny 1879. 9, 164.

Melczer<sup>1</sup>) erwähnt, daß auf den Gängen nahe bei Sajóháza krystallisierter Sphalerit vorkommt.

An den gesammelten Handstücken sitzen die rötlich-braunen oder bräunlich-gelben Krystalle meistens vereinzelt, die größeren haben Fettglanz, aber die kleinen (4—4½ mm) sind von tadellosem•Glanz und durchsichtig.

Budapest, den 1. Dezember 1914.

<sup>4)</sup> Mineralien des Komit. Görmör (ungar.), Seite 536; Refer. dieser Zeitschr. 1910, 47, 296. Im Referate ist aus Versehen der Sphalerit unerwähnt geblieben; diese Spezies ist auf der Seite 296 Zeile 9 v. u. nach dem Pyrolusit einzuschalten.

# XXXIV. Die Konstitution des Zinnwaldits und Kryophyllits im Lichte der Stereo-Hexit-Pentit-Theorie<sup>1</sup>).

Von

### W. Asch und D. Asch.

Clarke ist bei der Formulierung von Analysen eines Teils der Alumosilicate von der Ansicht ausgegangen, daß die sogenannten Orthosilicate mit Polysilicaten, wie den Trisilicaten, »isomorphe« Mischungen bilden können. Im Sinne dieser Theorie hat Clarke für den Zinnwaldit und Kryophyllit sehr komplizierte Formeln aufgestellt. Die Clarke'schen Formeln für Zinnwaldit und Kryophyllit können leicht zur Annahme führen, daß die Alumosilicate sehr kompliziert zusammengesetzt seien, und dies ist, wie die vielen von uns formulierten Analysen<sup>2</sup>) der Alumosilicate es deutlich beweisen, gar nicht der Fall. Wegen der Kompliziertheit der Clarkeschen Formeln der fraglichen Stoffe war es von nicht geringem Interesse, die Analysen derselben, aus denen Clarke seine Formeln berechnet hat, im Sinne der neuen Theorie zu formulieren.

Die Formeln des Zinnwaldits nach Clarke<sup>3</sup>) sind wie folgt:

- 4.  $Al_{244} F'_{e_{167}} K_{224} Li_{224} H_{116} (AlFl_2)_{200} (Si_3O_8)_{156} (SiO_4)_{306}$
- $2. \ Al_{239} \ddot{F}e_{186} K_{236} Li_{218} H_{102} (AlFl_2)_{209} (Si_3 O_8)_{151} (Si O_4)_{312} \,.$

Indem Clarke  $SiO_4$  und  $Si_3O_8$ , die sich nach diesem Autor vertreten können, unter dem gemeinsamen Symbol X und K, Li, H sowie  $AlFl_2$  unter dem Symbol R vereinigt, erhält er folgende Konstitutionsformeln:

- 1.  $56(AlX_3 "e_3 R_3) + 53(AlX_3 R_9) + 45(Al_3 X_3 R_3)$
- 2.  $62(AlX_3 Fe_3R_3) + 49(AlX_3R_9) + 43(Al_3X_3R_3)$ .

<sup>4)</sup> W. Asch und D. Asch, Die Silicate in chemischer und technischer Beziehung. Unter Zugrundelegung der seitens der Philosophischen Fakultät der Universität Göttingen preisgekrönten Hexit-Pentit-Theorie nebst Umwandlung derselben in eine allgemeine stereochemische Theorie. Verlag von Julius Springer, Berlin 1941. Ausz. diese Zeitschr. 54, 538 f.

<sup>2)</sup> Vgl. W. Asch und D. Asch, Die Silicate, S. 298-394.

<sup>3)</sup> Clarke, Amer. Journ. Sc. 1889, 38, 384. Ausz. diese Zeitschr. 19, 649.

Die Analysen, aus denen Clarke die fraglichen Formeln für Zinnwaldit berechnet<sup>1</sup>) (die eine Analyse stammt von Rammelsberg und die andere von Berwerth), führen nach den Verfassern nicht zu verschiedenen, sondern zu ein und derselben Formel

$$K_{10}Li_{10}H_{4}\H{n}\H{r}e_{7}Al_{20}Si_{36}Fl_{20}O_{112}$$
,

denn sowohl die Werte der Analyse V, als auch die der Analyse VII, wie aus den unten angeführten Zahlen zu ersehen ist, stimmen mit dieser Formel überein.

Die für die fragliche Formel berechneten und gefundenen Werte sind in folgender Tabelle angeführt:

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	FeO .	MnO	$K_2O$	$Li_2O$	Fl	$H_2O$	$Fe_2O_3$	MgO	$Na_2O$
V.	46,44	21,84	40,88 40,49 41,61	1,57	10,58	3,36	7,62	4,04	 1,27 0,66	0,18	0,54 0,42

Denkt man sich in einer Alumokieselsäure der Formel

$$nH_2O.2(5\,Al_2O_3.18\,SiO_2)$$

einen Teil des Wasserstoffs durch Basisatome und einen Teil der O-Atome durch Fluor ersetzt, so können wir dem Zinnwaldit folgende Konstitutionsformel geben:

$$LiK = \begin{bmatrix} Fe_2 & H & KLi & H & Fe_2 \\ \parallel & \downarrow & \parallel & \downarrow & \parallel \\ LiK = \begin{bmatrix} Si & Al & Si & Al & Si \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ LiK = \begin{bmatrix} Si & Al & Si & Al & Si \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ &$$

In der obigen Strukturformel bezeichnet o zwei Atome Fluor. Die Kryophyllitformel<sup>2</sup>) von Clarke ist wie folgt:

$$Al_{186} F''_{e_{94}} K_{256} Li_{324} H_{146} (AlFl_2)_{178} (Si_3 O_8)_{227} (Si O_4)_{185}$$
.

Die Analyse von Riggs führt im Sinne der neuen Theorie zu folgender einfachen Formel:

$$H_3K_4Li_5Fe_{1,5}Al_{55}\overset{''}{Fe}_{0,5}Fl_6Si_{15}O_{43,5}$$
.

<sup>4)</sup> A. a. O. 388.

<sup>2)</sup> Die Kryophyllitformel ist berechnet aus einer Analyse von Riggs, Amer. Journ. Sc. 1886, 32, 353. Diese Zeitschr. 12, 625.

Zu dieser Formel führen sehr annähernd auch zwei andere Analysen von Riggs<sup>1</sup>), wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	FeO	$K_2O$	$Li_2O$	Fl	$H_2O$	MgO	Na <sub>2</sub> O	MnO
theor.  A B C	51,46	16,65 16,89 16,22 16,39	2,63 2,21	6,32 7,63	1 '	4,87 4,81	6,76 6,78 7,44 7,02	1,60 1,31 1,12 1,46	0,03 0,17	0,87 0,89 0,63	0,24 0,06 0,32

Der Kryophyllit kann somit von einer Alumokieselsäure

abgeleitet werden, in der ein Teil des Wasserstoffs durch Basisatome und ein Teil des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist. Wir erteilen demselben die Strukturformel

$$R_{2}' \qquad S_{i} \qquad O - R'$$

$$R_{2}' \qquad R_{2}' \qquad R_{2}'$$

$$R_{2}' \qquad S_{i} \qquad O - R'$$

Es wird wohl keinem Zweisel unterliegen, daß die oben angeführten Formeln des Zinnwaldits und Kryophyllits wahrscheinlicher sind als die Clarke'schen. Die Formeln erscheinen verhältnismäßig einfach, trotzdem wir nach Möglichkeit der quantitativen Seite sämtlicher Bestandteile Rechnung getragen haben. Es liegt kein Grund vor, die fraglichen Stoffe als isomorphe Gemische von unbekannten Mischungsgliedern, wie dies Clarke tut, anzusehen. Analog wie hier ist auch die Formulierung einer großen Anzahl anderer Alumosilicate geschehen in dem zitierten Werke der Vers.

<sup>1)</sup> S. diese Zeitschr. 12, 628.

# XXXV. Die topischen Parameter<sup>1</sup>) im Lichte der Stereo-Hexit-Pentit-Theorie<sup>2</sup>).

Von

### W. Asch und D. Asch.

Von besonderem Interesse sind die von W. Muthmann<sup>3</sup>) und F. Becke<sup>4</sup>) zum Vergleich der chemischen und krystallographischen Eigenschaften der Körper eingeführten sogenannten »topischen Parameter«. Diese werden erhalten durch Kombination der krystallographischen Parameter mit dem Molekülvolumen; sie werden aus den räumlichen Verhältnissen der Substanz abgeleitet und geben die relativen Entfernungen der Moleküle an.

W. Muthmann hat die topischen Axenverhältnisse der Salze:

 $A \quad (KH_2PO_4)_6 = 3K_2O.6H_2O.3P_2O_5$ 

 $B \quad (NH_4H_2PO_4)_6 = 3(NH_4)_2O.6H_2O.3P_2O_5$ 

 $C \quad (KH_2AsO_4)_6 = 3K_2O.6H_2O.3As_2O_5$ 

 $D \quad (NH_4H_2AsO_4)_6 = 3(NH_4)_2O.6H_2O.3As_2O_5$ 

bestimmt. In den Formeln A, B, C und D sind die Minima der Molekulargewichte dieser Salze im Sinne der Stereo-Hexit-Pentit-Theorie<sup>1</sup>) angegeben. Die Strukturformel dieser Salze würde demnach sein:

<sup>4)</sup> W. Asch and D. Asch, The Silicates in Chemistry and Commerce, London 1913, S. 307.

<sup>2)</sup> W. Asch und D. Asch, Die Silicate in chemischer und technischer Beziehung. Unter Zugrundelegung der seitens der Philosophischen Fakultät der Universität Göttingen preisgekrönten Hexit-Pentit-Theorie nebst Umwandlung derselben in eine allgemeine stereochemische Theorie. Berlin 1911. Ausz. diese Zeitschr. 54, 538.

<sup>8)</sup> W. Muthmann, diese Zeitschr. 1894, 22, 525.

<sup>4)</sup> F. Becke, Anz. K. Akad. Wien 1893. Ref.

$$= X = X$$

$$= X$$

R = K,  $NH_4$ . Die Striche mit Punkten bezeichnen OK-Gruppen, die Striche ohne Punkte OH-Gruppen; X = P, As.

Aus dieser Strukturformel würde sich a priori folgendes ergeben:

- 4. Der Abstand der Moleküle oder richtiger der Atomkomplexe des Krystallmoleküls muß nach allen Richtungen im Krystall um denselben Teil oder fast genau denselben Teil sich verändern (verlängern bzw. verkürzen), wenn im Kern sämtliches P durch As oder umgekehrt As durch P substituiert wird, da die Bindekräfte zwischen den vertikalen und den horizontalen  $Axen^1$ ) im fraglichen Falle in gleicher Weise beeinflußt werden.
- 2. Der Abstand der Moleküle der Atomkomplexe des Krystallmoleküls kann nur in der Richtung einer Axe (der Vertikalaxe
  bzw. Hauptaxe) 1) sich verändern, wenn im Salze (im Phosphor- oder
  Arsensalz) das Kalium durch Ammonium oder umgekehrt das Ammonium
  durch Kalium ersetzt werden, da diese Atome in der Richtung der Vertikalaxe (Hauptaxe) gelagert sind.

Es dürfte nun überraschen, daß diese Konsequenzen der Theorie durch die Ergebnisse der Studien von Muthmann völlig bestätigt werden.

Nach Muthmann wird der Abstand der Moleküle — der Bausteine des Krystalls — nach allen Richtungen im Krystall um fast genau denselben Teil seiner Länge vergrößert, wenn in den obigen phosphorsauren Salzen der Phosphor durch Arsen ersetzt wird. Die Veränderung ist beim Kalium- und Ammoniumsalz fast die gleiche. Wird dagegen im Kaliumphosphat oder -arseniat das Kaliumatom durch Ammonium ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der Krystallbausteine voneinander, aber vorwiegend in der Richtung der Hauptaxe.

W. Muthmann gibt den fraglichen Verbindungen die Formeln:

 $KH_2PO_4 \\ (NH_4)H_2PO_4 \\ KH_2AsO_4 \\ NH_4H_2AsO_4$ 

<sup>4)</sup> W. Asch und D. Asch, Die Silicate, S. 247-250; The Silicates, p. 286-289.

und nimmt an, daß die OK- bzw.  $ONH_4$ -Gruppen und das restierende O-Atom sowie die OH-Gruppen symmetrisch in der Hauptsymmetrieebene an die P-Atome angelagert sind.

Van't Hoff¹) sucht die Daten W. Muthmanns durch folgende Strukturformel zu erklären

Die vertikale Linie entspreche nach van't Hoff der Hauptaxe C. Ersatz von K durch  $NH_4$  verlängere die Hauptaxe, während die Substitution von P durch As allseitige Dimensionsveränderung zur Folge habe. Aus der van't Hoff'schen Formel lassen sich a priori die Ergebnisse Muthmanns nicht ableiten und außerdem erlaubt diese Formel keinen Zusammenhang zwischen analogen Erscheinungen zu finden.

<sup>4)</sup> Van't Hoff, Vorlesungen 1899, II, 148.

## XXXVI. Über ein neues Mineralvorkommen aus Brasilien.

Von

H. Arlt und H. Steinmetz in München.

(Mit 2 Textfiguren.)

## Einleitung.

(Von H. Arlt.)

Im April des Jahres 1914 sandte der Edelsteinhändler Friedr. Menn 1) aus Idar a. d. Nahe an das hiesige mineralogische Institut eine Anzahl schöner Berylle von Bom Jesus das Meiras, Provinz Bahia, Brasilien, mit zahlreichen Begleitmineralien. Wie Herr Baldauf in Dresden mitteilte, handelt es sich um ein erst kurz zuvor entdecktes Vorkommen, über dessen geologische Verhältnisse von dem dort gewesenen Edelsteinaufkäufer nichts zu erfahren war. Eine reiche Auswahl der an Herrn Menn gelangten Mineralien hat Herr G. Seligmann (Koblenz) erworben und stellte diese mit großer Bereitwilligkeit für die vorliegende Arbeit zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Der Fundort Bom Jesus das Meiras liegt auf ungefähr 44° südl. Br. und 42° westl. L. von Greenwich im Süden der Provinz Bahia im oberen Flußgebiet des Rio de Contas und zwar an einem Nebenfluß, welcher von den südlichen Ausläufern der Sierra do Espinhaço herabfließt.

In Bom Jesus das Meiras befinden wir uns mitten in der »brasilischen Masse «2), deren Kern von WSW—ONO streichenden Gebirgszügen aus krystallinen Schiefern, Quarziten (Itacolumit) und anderen palaeozoischen Sedimentgesteinen in Verbindung mit zahlreichen Eruptivgesteinen gebildet wird. Unter den eruptiven Bildungen ist der Granit mit seinem Ganggefolge das vorherrschende Gestein. Über dieses in altpalaeozoischer Zeit

<sup>4)</sup> Von Herrn Menn sind außer den schönen Aquamerinkrystallen noch Proben des Monazit (s. S. 596), des Magnesit (s. S. 594), des Topas (s. S. 600) und der S. 598 beschriebenen Beryllkörner mit Ätzflächen zu beziehen.

<sup>2)</sup> E. Sueß, Das Antlitz der Erde, 1, 656.

aufgefaltete Gebirge breiten sich stellenweise in den östlichen Provinzen transgressiv rote Sandsteine und Mergel von mesozoischem Alter aus, welche von den amerikanischen Geologen mit der Trias der östlichen Vereinigten Staaten verglichen werden. Die Erosionsprodukte dieses palaeozoischen Rumpfgebirges bedecken im östlichen Brasilien ausgedehnte Gebiete und sie umschließen die in Seifen zur Ablagerung gekommenen Lagerstätten der Diamanten, des Goldes und der neuerdings in den Vordergrund des Interesses gekommenen Mineralien der seltenen Erden.

Nördlich von Bom Jesus das Meiras liegt das Diamantvorkommen von Leucois und S. Isabel do Paraguassu in der Chapada Diamantina 1).

Der Umstand, daß das wirtschaftliche Interesse vorwiegend auf diese sekundären Lagerstätten gerichtet ist, bringt es mit sich, daß die auf ihnen auftretenden Mineralien durch zahlreiche Einzelbeschreibungen <sup>2</sup>) bereits seit langem bekannt sind, während die Nachrichten über ihr primäres Auftreten weit spärlicher fließen <sup>3</sup>), sodaß eine Behandlung der interessanten Fragen über ihre Entstehung und ihre paragenetischen Beziehungen nur in beschränktem Maße möglich ist. Die wenigen Beschreibungen primärer Vorkommen stimmen darin überein, daß bei ihnen die granitischen Ganggesteine, insbesondere die Pegmatite, eine große Rolle spielen. Sogar für die Entstehung der Diamanten werden nach den Beobachtungen Derby's <sup>4</sup>) in Brasilien die Pegmatite saurer Eruptivgesteine als mitwirkend herangezogen.

Trotzdem das vorliegende Material unvollständig ist, da z. B. Proben des Nebengesteins ganz fehlen, so soll doch der Versuch nicht unterbleiben, die Entstehung und Paragenesis der Minerallagerstätte von Bom Jesus das Meiras so weit wie möglich zu beleuchten und auf Vergleiche und Beziehungen zu ähnlichen Mineralvorkommen hinzuweisen.

Der Erörterung dieser allgemeinen Fragen soll zunächst die krystallographische Beschreibung der von Bom Jesus das Meiras bekannt gewordenen Mineralien vorausgehen.

<sup>1)</sup> O. Stutzer, Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erze, Berlin 1911, Teil I, 149.

<sup>2)</sup> O. A. Derby, Notizen über Monazit. Amer. Journ. Sc. 4900, (4) 10, 217; Ausz. diese Zeitschr. 36, 69; Über das Vorkommen von Monazit als akzessorischer Gesteinsgemengteil, ebenda 4889, 37, 409. Ausz. diese Zeitschr. 19, 78. — H. Gorceix, Die Mineralien der Diamantlagerstätten von Salobro, Prov. Bahia; Compt. rend. 4884, 98, 4446. Bull. soc. fr. min. 4884, 7, 209. Ausz. diese Zeitschr. 11, 639. — Sur des sables à Monazite de Caravellas, Bahia. Bull soc. min. Fr. 4885, 8, 32; Ausz. diese Zeitschr. 12, 643. — E. Hussak, Mineral. Notizen aus Brasilien. Tschermak's min. u. petr. Mitt. 12, 457 (Ausz. d. Z. 24, 429) u. 18, 334 (Ausz. d. Z. 33, 639). — E. Hussak und J. Reitinger, Über Monazit, Xenotim usw. aus Brasilien, diese Zeitschr. 37, 550.

<sup>3)</sup> D. Fenner, Über Topaskrystalle von Minas Novas; N. Jahrb. f. Min. 1913, Beil., 36, 704. — Fr. Freise, Über einige Mineralvorkommen der südlichen Serra dos Aymorés, Sáa at Espirito Santo, Brasilien. Zeitschr. f. pr. Geol. 1910, 143; Ref. diese Zeitschr. 53, 573.

<sup>4)</sup> O. A. Derby, Über die Entstehung der brasilianischen Diamanten. Journ. of Geol. 4898, 6, 421; Ref. diese Zeitschr. 32, 603.

## Spezielle Beschreibung der Mineralien.

(Von H. Steinmetz.)

M. = Der K. B. Staatssammlung in München gehörend.

S. = Herrn Seligmann in Koblenz gehörig.

## 1. Oxyde.

### Quarz.

Der Quarz liegt in zwei verschiedenen Ausbildungsweisen vor: 1. in trüben Krystallen, deren größter die Ausmaße von etwa  $7 \times 3\frac{1}{2}$  cm hat, und 2. in zwei wasserklaren Krystallen von etwa  $20 \times 7$  mm Größe (S.).

Die großen, trüben Krystalle sind zu einer Druse zusammengehäuft und auf ihrer Obersläche von sehr kleinen, lebhaft glänzenden Kryställchen eines grünlichgelben z. T. fast farblosen Turmalins und von krystallinischen-Hämatitanslügen bedeckt. Außerdem zeigen sie stellenweise Hohlformen eines rhomboëdrischen Minerals. An dem größten dieser Hohlkrystalle mit etwa 7 mm Kantenlänge ließ sich an einem Abguß mit Siegellack ein Rhomboëder-Polkantenwinkel zu etwa 74° bestimmen; demnach scheint hier ein Mineral der Dolomit-Magnesitreihe, dessen Krystalle später herausgewittert sind, von dem Quarz umschlossen gewesen zu sein.

Ein einzelner, gelblicher und trüber Krystall, 8×2 cm, ist auf seiner Oberfläche von zahlreichen Magnesitrhomboëdern bedeckt, die nach dem Ausbrechen deutlich und scharf begrenzte Hohlformen in dem Quarz hinterlassen. Auch ein kleiner Beryllkrystall ist in gleicher Weise in die Oberflächenschicht desselben Quarzes eingewachsen (S.).

Auf einem weiteren Bruchstück eines graulichen, trüben Quarzkrystalls sind zwei prächtige Aquamarine eingewachsen (S.).

Ein kleinerer, loser Krystall von 43 × 3 mm dieses grauen Quarzvorkommens trägt neben etwas Hämatit rosafarbige Topase in seine Oberflächenschicht eingeschlossen (S.).

Die beiden losen wasserhellen Quarzkrystalle (S.) zeigen keine Vergesellschaftung mit anderen Mineralien und dürften, zumal der eine von ihnen doppelendig ausgebildet ist, einer späteren Bildung, vielleicht aus den Karbonatstufen (siehe unten), entstammen.

Krystallographisch zeigen die trüben Quarze nur das hexagonale Prisma  $m\{10\overline{1}0\}$ , in Kombination mit den beiden Rhomboëdern  $r\{10\overline{1}1\}$  und  $z\{01\overline{1}1\}$ , stellenweise mit starker Streifung von steileren positiven und negativen Rhomboëdern. An den wasserklaren Krystallen sind an dem einen r und z zu beobachten; die Prismen sind durch zahlreiche positive und negative Rhomboëder in starker Streifung unterbrochen. Der andere Krystall ist scheinbar hemimorph nach der c-Axe ausgebildet, stellt aber, wie der Bestäubungsversuch des erhitzten, abkühlenden Krystalls zeigt, einen einheitlichen, rechtsdrehenden Krystall dar. Er zeigt die Formen:

 $m\{10\overline{1}0\}$ ,  $r\{10\overline{1}1\}$ ,  $z\{01\overline{1}1\}$ , an der Kante von  $\{10\overline{1}0\}$  und  $\{01\overline{1}0\}$  oben:  $y\{14\overline{5}4\}$  als kleines, spiegelndes Dreieck,  $v\{15\overline{6}4\}$  als kleine, etwas weniger gut spiegelnde Fläche,  $x\{51\overline{6}1\}$  als rundliche, ziemlich große Fläche; unten s {1121} ziemlich groß, sehr eben, aber etwas mattglänzend entwickelt. Zwischen {1010} und {1011} finden sich noch steile, positive Rhomboëder nahe an  $i\{50\overline{5}3\}$  mit glänzenden aber rundlich ineinander übergehenden Flächen und ein nicht bestimmbares von sehr großer c-Axe mit grob und rauh geätzten Flächen. Der Krystall zeigt also neben dem gewöhnlichen positiven rechten x auch zwei negative linke Trapezoëderslächen, natürlich von jenem durch die Art ihrer Oberslächenbeschaffenheit deutlich verschieden. Bei der Bestäubung des abkühlenden Krystalls mit Schwefel-Mennige-Pulver wird die Kante {4070}: {0470} rot; also ist auch hiernach der Krystall ein einfacher rechter, womit auch die Lage von s übereinstimmt. Der scheinbare Hemimorphismus der Hauptaxe — die Trapezoëder allein am einen, die trigonale Bipyramide (als Pyramide) allein am anderen Ende muß als eine Folge der besonderen Bildungsverhältnisse (Ätzung) aufgefaßt werden.

	Bere	chnet:	Beoba	achte	et:
$m:r = (10\overline{1}0): (10\overline{1}\overline{1})$	$= 38^{\circ}$	13'	380	13'	
$s: m = (11\bar{2}\bar{1}): (10\bar{1}0)$	= 37	58	38	4	
$s:r=(11\bar{2}\bar{1}):(10\bar{1}\bar{1})$	=28	54	28	53	
$i : m = (50\overline{5}3) : (10\overline{1}0)$	= 25	17	24	45	- 30°55′
$y: m = (14\overline{5}1): (01\overline{1}0)$	= 14	35	4 4	27	
$x: m = (15\overline{6}1): (01\overline{1}0)$	== 12	4	4.4	46	
$x: m = (51\overline{6}1): (10\overline{1}0)$	= 12	4	4.4	39	± 1°

#### Rutil.

Lose Krystalle bis 25 × 16 mm.

Kombination von  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ , ditetragonalen Prismen als Streifung zwischen a und m,  $e\{101\}$ ,  $s\{1111\}$ , und an einem Krystall  $e\{001\}$ . Flächen z. T. korrodiert, z. T. glatt, aber stets mehrere Reflexe liefernd (M. u. S.).

	Berechnet Becke:	Beobachtet:
e: c = (101): (00)	$1) = 33^{\circ}35'$	32° 45′
$m:s \Longrightarrow (110):(11$	$4) = 46 \ 26\frac{2}{3}$	47 44
e:e=(101):(01)	4) = 46 28	44 52

### Hämatit.

Über das Vorkommen ist nur festzustellen, daß kleine, undeutlich krystallisierte Hämatitanflüge stellenweise die Quarzkrystalle bedecken (S.). Drei lose Krystalle, 45 × 45 mm, zeigen keine Vergesellschaftung mit anderen Mineralien (S. u. M.).

Diese großen Krystalle sind vorherrschend nach  $c\{111\}$  entwickelt; einer der Krystalle zeigt außer  $r\{100\}$ , das allen gemeinsam ist, noch  $d\{110\}$ ,  $n\{31\overline{1}\}$ ,  $\gamma\{91\overline{7}\}$ ,  $m\{11\overline{2}\}$ . r ist am deutlichsten, d ziemlich gut ausgebildet; die übrigen Formen haben nur sehr schmale Flächen.

Berechnet Kokscharow:	Beobachtet:
$r: c = (100): (111) = 57^{\circ}37'$	57°37′
$d: c = (110): (111) = 38 \ 15$	38 42
$n: r = (31\overline{1}): (100) = 25 \ 59\frac{1}{2}$	26 3
n: c = (317): (111) = 61 13	$64\ 43\frac{1}{2}$
$\gamma: c = (91\overline{7}): (111) = 82 11$	82 0

Ein Stück zeigt sehr dünne tafelige Krystalle, die zu einer kleinen Druse in Scharen angeordnet sind, die sich unter 60° schneiden. Oberffächlich in Limonit umgewandelt (M.).

#### Martit.

Zwei lose Oktaëder, ohne irgendwelche erkennbare Beziehung zu anderen Mineralien, zeigen stahlgraue Farbe, rötlich braunen Strich und haben ein spez. Gewicht von etwa 4,9 (M.).

### 2. Sulfide.

### Pyrit.

Das einzige Sulfid unter den vorliegenden Mineralien ist Pyrit. Er ist ziemlich weitgehend in Eisenoxydhydrat umgewandelt. Lose Krystalle, bis 20 mm Durchmesser. Kombinationen: {111} mit untergeordnetem {201}, ferner {201} vorherrschend, mit {100} und untergeordnet {111} (S.).

 $(100):(501) = 26^{\circ}34'$  berechnet,  $26^{\circ}30'$  gefunden.

### 3. Carbonate.

## Magnesit.

Dieses Mineral lag in folgenden Arten des Vorkommens zur Untersuchung vor:

- 1. Loser, ringsum ausgebildeter Krystall von etwa 18 mm Kantenlänge (S.).
- 2. Kruste von farblosen oder schwach gelblich, vereinzelt auch rosa gefärbten Krystallen, Kantenlänge 2—4 mm, auch kleine, korrodierte Quarzkrystalle enthaltend (S.).
- In Quarz oberflächlich eingewachsene kleine Kryställchen von 0,3—4,5 mm Kantenlänge. Nach dem Ausbrechen finden sich in der Quarzoberfläche die Hohlformen der Magnesite.

- a) Auf großem, gelblichem Quarz (S.).
- b) Auf kleinem, stark korrodiertem Quarzkrystall (M.).

  Beide tragen je einen smaragdartig gefärbten Beryllkrystall
  ebenfalls in die Oberflächenschicht eingewachsen.
- 4. a) Von einem klaren blaugrünen Beryllkrystall umschlossene Magnesitkrystalle, 4,5-3 mm Kantenlänge (S.).
  - b) Von Beryllkörnern umschlossene Magnesitkrystalle, 0,3—2,mm Kantenlänge (M.).
- 5. Von einem großen braunen Turmalin umwachsene Magnesitkrystalle, 0,5 mm Kantenlänge. Auch an diesem Krystall konnte eine vollkommen scharfkantige Hohlform eines herausgebrochenen Magnesitrhomboëders beobachtet Fig. 4. werden. (M.)
- Von hellrosafarbigen Topaskrystallen umschlossene Magnesitkrystalle; 0,5—2,5 mm Kantenlänge. Auch diese Topase zeigen die Hohlformen der Magnesite. (M.)
- 7. Von Dolomit umschlossene Magnesitkrystalle. 0,5 mm Kantenlänge. (M.)
- 8. Sand von 4a und 6. (M.)
- 9. Hohlformen an den großen, grauen Quarzkrystallen. Diese Hohlformen wurden mit Aluminiumfolie ausgelegt und dann warmes Siegellack hineingepreßt. An den so gewonnenen Abgüssen konnten angenäherte Messungen ausgeführt werden, die die rhomboëdrische Natur des ausgewitterten Minerals sicher stellten. Es kann jedoch nicht mit Bestimmtheit das fragliche, ausgewitterte Mineral als Magnesit bezeichnet werden; jedoch mit größter Wahrscheinlichkeit als ein Carbonat der Magnesitgruppe. (S.)

Übereinstimmend zeigen die Carbonate 1-7 vorherrschend das primäre Rhomboëder  $r\{100\}$ , häufig mit untergeordnetem  $s\{11\overline{4}\}$ ,  $b\{10\overline{4}\}$  und der Basis  $c\{111\}$ . Viele Krystalle zeigen durch entsprechende Ausbildung von r und b einen ausgesprochen Rhombendodekaëdern ähnlichen Habitus (Fig. 1). An allen Krystallen ist c und b durch Ätzung matt. Außer bei 1 und 2 sind häufig auch die Flächen von r matt geätzt. Scharf umrissene Ätzfiguren waren jedoch nie erkennbar.

Die Hohlformen von 9 zeigen nur r.

Berechnet	Gefunden:								
Kokscharow	4	farblos	rosa	3	4	5	6	8	9
$r = (100):(010) = 72^{\circ}36\frac{1}{2}$	720 30'	720 291	72° 20′	72º 34'	720341	72° 43'	72° 31′	72° 34′	72°-75°
$c = (440): (444) = 43  7\frac{3}{4}$	43 3				_		_	43 6	
$: c = (11\overline{4}): (111) = 61 \ 54\frac{1}{2}$	64 49	-			-	-	-	61 57	_

Nach qualitativer, chemischer Prüfung an Material 7 bestehen die Krystalle aus Magnesiumcarbonat mit Spuren von Eisen und sehr wenig Calcium.

### Dolomit.

Ein Krystall (M.), etwa  $10 \times 15 \times 4$  mm. Trägt in die Oberflächenschicht eingewachsen Magnesitkrystalle und einen Beryll. Kombination von vorherrschendem  $c\{111\}$  und  $r\{100\}$  mit wenig gut entwickelten Flächen. An einem Spaltungsstück wurde gemessen:

	Berechnet Wollaston:	Beobachtet:
r:r == (100)	$: (010) = 73^{\circ}45'$	73°43′
r:c = (100)	$: (111) = 43 \ 51\frac{1}{2}$	43 50

Qualitativ war deutlich Calcium neben Magnesium nachweisbar.

## 4. Phosphate.

### Xenotim.

Eine Xenotimnadel ist durch einen großen blaugrünen Aquamarinkrystall hindurchgewachsen, der seinerseits wieder in grauen Quarz eingewachsen ist (S.).

An einer losen Nadel (M.),  $8 \times 0.4$  mm, konnten Messungen ausgeführt werden. Beobachtete Formen:  $m\{110\}$  und  $o\{111\}$ .

Ein, wenn auch nicht so wie in vorliegendem Fall, ausgesprochen langprismatischer Habitus wurde an Xenotim beobachtet von G. v. Rath<sup>2</sup>) aus Alexander County, Nordcarolina und von E. H. Kraus und J. Reitlinger<sup>3</sup>) aus Dattas bei Diamantina, Brasilien. Die von den beiden Fundorten angegebene Pyramide {331} sowie {113} des nordcarolina'schen Vorkommens fehlen an den hier beschriebenen Krystallen.

Die Farbe der Krystalle ist haarbraun, die Prismenslächen sind etwas wellig horizontal gestreift.

#### Monazit.

Dieses Mineral findet sich in Verwachsungen mit Magnesit und Topas derart, daß die Magnesitrhomboëder in die Oberfläche der Monazitkrystalle eingewachsen sind, und die Monazite in die Topase. Auf letzteren kann

<sup>1)</sup> Tschermak's Mitteilungen. 1891. 12, 457; Ref. diese Zeitschr. 24, 429.

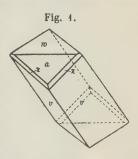
<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde, Bonn, 1886, 8. Febr. 67-68, 149-158, 254-256; Ref. diese Zeitschr. 18, 596.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 1901, 84, 272.

man die Monazithohlformen, auf den Monaziten die von Magnesit beobachten. An einigen Stücken sind die drei Mineralien in der Altersfolge Magnesit, Monazit, Topas zusammen zu beobachten (M.).

Die Krystalle sind braun und pechglänzend mit 5—7 mm Kantenlänge. Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $w\{101\}$ ,  $e\{011\}$ ,  $v\{\overline{1}11\}$ ,  $z\{\overline{3}11\}$  nach

der Aufstellung von E. S. Dana. Die Krystalle sind prismatisch nach v entwickelt, ähnlich wie das in Danas Syst. of Min. 6. Aug. 1892 in Fig. 3 abgebildete  $^1$ ), und das von Seligmann aus den Tessiner Alpen beschriebene Vorkommen  $^2$ ). b findet sich manchmal als sehr schmale Abstumpfung. Zwischen der einen Endfläche a (die andere, etwa gleichgroße ist w) und dem Prisma v tritt häufig z als schmale, aber glänzende Abstumpfung auf. e wurde nur an einem



Krystall mit einer Fläche festgestellt. Die Reflexe der v-Flächen sind gut, die von a und w meist stark gestört; z reflektiert ziemlich gut, e sogar sehr gut. Fast alle Krystalle zeigen parallel a eine etwa 4 mm dicke Schicht von hellerer Farbe, anscheinend etwas zersetztem Material.

	Berechnet Dana:	Beobachtet
w: a = (101): (100)	$=39^{\circ}12\frac{1}{2}'$	38°54′
$v:v=(\overline{1}11):(\overline{1}\overline{1}1)$	= 73 19	73 20
v:a = (111):(100)	= 61 31	64 30
$v: w = (\overline{1}11): (101)$	= 88 37	-87 56
e:a=(011):(100)	= 7953	80 30
e: w = (011): (101)	$= 53 \ 38\frac{1}{2}$	54 2
e:v=(011):(111)	= 38 36	38 27
e:v == (011):(117)	= 90 58 e	twa 94 0
$z:a=(\bar{3}11):(\bar{1}00)$	= 27   0	27 12
$z:z=(\bar{3}11):(\bar{3}\bar{1}1)$		36 0

## 5. Silikate.

#### Beryll.

#### Vorkommen:

- 1. Eingewachsen in Quarz, sodaß die Beryllkrystalle in einer Vertiefung der Quarzobersläche stecken:
  - a) Zwei große Aquamarine (S.), etwa 1 cm lang, in grauem Quarz eingewachsen; der eine davon enthält eine Xenotimnadel. Daneben grüne kleine Turmalinkrystalle.

<sup>4)</sup> Analysiert von Fontaine, Am. Chem. Journ. 1882, 4, 140.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 4882, 6, 234.

- b) Kleiner, smaragdartig gefärbter, etwas korrodierter Krystall (2-3 mm), auf einem großen, gelblichen und mit zahlreichen Magnesitkrystallen bedeckten Quarz (S.).
- c) Ebensolcher Beryll (2 mm) auf kleinem Quarzkrystall (M.).
- d) Prisma von Dolomit umwachsen,  $3 \times 5$  mm; auf dem Dolomit Magnesite eingeschlossen (M.).
- e) Einige winzige Kryställchen in einen rosafarbigen Topaskrystall eingewachsen (M.).
- 2. Lose Krystalle.
  - a) Smaragd, 8 × 10 mm (S.).
  - b) Aquamarin mit Magnesiteinschlüssen; 23 × 6 mm (S.).
  - c) Aquamarin mit braunen Einschlüssen von Eisenhydroxyd. 28×7 mm (S.).
  - d) Stark korrodiertes Stück mit konkaven und konvexen Ätzfiguren.
     18 × 14 mm (S.).
  - e) Hellgrüne bis farblose Körner, mit wenigen ebenen Flächen, oft zu sehr unregelmäßigen schwammartigen Formen zerätzt, Magnesit umschließend (M., S.).
- f) Loser Aquamarin mit glänzenden Flächen,  $15 \! \times \! 5$  mm (M.). Die Krystalle zeigen die Kombinationen:
- 1. a)  $m\{40\overline{1}0\}$  vorherrschend,  $a\{11\overline{2}0\}$  untergeordnet,  $c\{0004\}$  groß,  $\pi\{40\overline{1}2\}$ ,  $p\{40\overline{1}4\}$ , beide schmal und glänzend,  $r\{30\overline{3}2\}$ ,  $\Im\{30\overline{3}4\}$ ,  $\Re\{50\overline{5}2\}$  als undeutliche Ätzflächen,  $o\{11\overline{2}4\}$  und  $o\{11\overline{2}2\}$  schmal und glänzend,  $s\{11\overline{2}4\}$  größer und glänzend; endlich nicht meßbare Andeutungen dihexagonaler Bipyramiden in der Zone [s,a].
  - b und c) Infolge von Ätzung nicht genau bestimmbar.
  - d) m, a sehr schmal, c; hexagonale Bipyramiden zweiter Art und dihexagonale Bipyramiden mit großer c-Axe in nicht meßbarer Ausbildung.
  - e) m, a, p, s.
- 2. a) m, p,  $\pi$ , s ohne c und a.
  - b)  $m, c, \pi, p$ , Andeutungen von Bipyramiden erster Art mit großem c, s, Andeutungen von dihexagonalen Bipyramiden.
  - c) m, a schmäler aber gut ausgebildet, c, p,  $\pi$ , s Andeutungen dihexagonaler Bipyramiden.
  - d) m, darauf große, vertieste Ätzsiguren, an denen {1011} annähernd zu bestimmen ist, sowie eine dihexagonale Bipyramide und mehrere dihexagonale Prismen, darunter angenähert: {2570} und {2430}. Ferner durch Ätzung undeutlich ausgebildet: a, dihexagonale Prismen, hexagonale Bipyramiden zweiter Art mit großer o-Axe, darauf erhabene Ätzsiguren mit s; schließlich auch steile hexagonale Bipyramiden erster Art.

- e) m, selten und schmal a, c,  $\pi$  und p. In weitaus der größten Menge sind nur rundliche, oft ganz unregelmäßig ausgebildete Flächen von Formen aller Art zu finden.
- f) m, p,  $\pi$ , Bipyramiden mit großer c-Axe als unbestimmbare Ätz-flächen,  $o\{44\overline{2}4\}$ , s.

Berechnet Kokscharow	1a	2 a	2 b	2 c	2 d Ätzfig.	2 e	2 f
$\pi: c = (10\overline{1}2): (0001) = 16^{\circ} 4'$	16° 8′	46° 9'1)	16° 5′	16° 8′		16° 6′	16° 8′
$p:c = (10\overline{1}1):(0001) = 29 \ 56\frac{1}{2}$	29 50	29 59 1)	29 57	29 52		29 52	29 50
$r:c = (30\overline{3}2):(0001) = 40 49\frac{3}{4}$	40 44				-	etwa 43°	
$\vartheta:c=(30\overline{3}1):(0001)=59\ 56\frac{1}{2}$		_	-			etwa 603	
$\mathfrak{p}: c = (50\overline{5}2): (0001) = 55 \ 13\frac{1}{2}$	54 39	_			_		
$o: c = (11\overline{2}4): (0001) = 14  0\frac{1}{2}$	14 1	_		Berner	—		43 33
$o: c = (4.1\overline{2}2): (0001) = 26.30\frac{3}{4}$						_	26 24
$s:c=(11\overline{2}1):(0001)=44$ 56	44 54		-			_	44 57
	10						
$p:p=(40\overline{4}):(04\overline{4})=2854\frac{1}{4}$	28 53	28 55			_	_	
$s: m = (11\overline{2}1): (10\overline{1}1) = 52 \ 17\frac{1}{3}$	52 6	52 40		-		-	
$\pi : \pi = (10\overline{12}) : (01\overline{11}) = 15 54\frac{1}{2}$		45 56	_			_	
An den Ätzfiguren:					. 4		

 $(2570): (4070) = 46^{\circ} 6' \dots \dots \dots$  etwa  $46^{\circ}$   $(24\overline{3}0): (40\overline{4}0) = 49 6 \dots \dots$  etwa 20 $(4074): (4070) = 60 3\frac{1}{4} \dots \dots$  etwa  $28\frac{1}{4}$ 

Spez. Gew. 2,68 (bestimmt an 2e).

#### Turmalin.

Dieses Mineral findet sich in hellgelblichgrünen, sehr kleinen  $(0,1-0,5\,\mathrm{mm})$ , aber glänzenden Krystallen als Überzug auf den großen, grauen Quarzkrystallen, die zugleich die Hohlformen großer Carbonatkrystalle enthalten (S.); ferner in einigen losen, zentimetergroßen braunen Krystallen, von denen einer Magnesitrhomboëder umschließt; endlich in grünen, teilweise roten, stänglichen Krystallen  $(15 \times 4 \times 4 \,\mathrm{mm})$ , eingewachsen in blättrigen Albit, gleichzeitig mit weißem Li-K-Glimmer (S.).

Die hellgelben Krystalle zeigen eine nur sehr kurz entwickelte, gestreifte Prismenzone, mit  $l\{2\overline{11}\}$ ,  $s\{10\overline{1}\}$  und ditrigonalen Streifungsprismen; als Endflächen  $R\{100\}$ , und  $o\{11\overline{1}\}$  (S.). Die braunen z. T. doppelendig ausgebildeten Krystalle (S.) zeigen am analogen Pol  $c\{111\}$ ,  $n\{110\}$ ,  $R\{100\}$ , am antilogen R und  $o\{11\overline{1}\}$ , untergeordnet (S.). Der den Magnesit umschließende Krystall (M.) hat an beiden Polen R. Die Prismen sind dieselben wie an den gelben. Die in Albit eingewachsenen grünen und roten Krystalle (S.) haben eine besonders stark gestreifte Prismenzone, am Ende R und n.

<sup>1)</sup> Komplementwinkel der Messungen zum Prisma, da c fehlt.

Berechnet Jen	roféjew: Bed	ob., braun:	Beob., gelb:
$R: R = (100): (010) = 46^\circ$	54'	47° 27′	470 17'
$o: l = (11\overline{1}): (11\overline{2}) = 44$	4	44 5	43 44
n:c=(140):(444)=14	30 etwa	44 0	

### Topas.

Der Topas ist in hellrosa gefärbten Krystallen häufig um Monazitund Magnesitkrystalle herumgewachsen, und zeigt daher oft die Hohlformen dieser Mineralien. An einem Quarzkrystall werden kleine Topase von dem Quarz umschlossen und ein Topaskrystall enthält zwei sehr kleine Berylle oberflächlich eingewachsen (S.). Da die zahlreichen Topase von meist hellroter, seltener gelber Farbe krystallographisch keine besonders interessanten Formen zeigen, sind sie im folgenden zusammengefaßt behandelt (S. u. M.).

Beobachtete Formen:  $M\{110\}$ ,  $l\{120\}$ , beide Formen an manchen Krystallen als einzige, wohlausgebildete Vertikalprismen; Reflexhäufungen an stark gestreiften Krystallen finden sich in der Nähe von  $g\{130\}$ ,  $n\{140\}$ ,  $U\{160\}$ .  $b\{010\}$  ist an fast allen Krystallen als schmale, glänzende Fläche vorhanden. Aus der Zone [100] wurden als fast nie fehlende, gut ausgebildete Formen beobachtet:  $f\{011\}$  und  $g\{021\}$ ; durch Streifung angedeutet ist manchmal  $g\{023\}$ .

Die häufigst erscheinenden Pyramiden sind:  $i\{113\}$ ,  $u\{112\}$ , weniger häufig  $o\{111\}$ ; unvollkommen  $x\{123\}$ .

Endlich zeigen alle Krystalle die Basis  $c\{004\}$ , z. T. als vorwiegende Endfläche.

Berechnet Kokscharow:	Gemessen:
$M: M = (110): (170) = 55^{\circ}43'$	55° 47'
$l:b = (120):(010) = 43 \ 24\frac{1}{2}$	43 24
g:b = (130):(010) = 32 14	32 34
n:b = (140):(010) = 25 19	26 24
U:b = (160):(010) = 17 30	etwa 18 0
$f:c=(011):(001)=43\ 39$	43 35
$y:c=(021):(001)=62\ 20\frac{1}{2}$	62 19
X: c = (023): (001) = 32 27	30°—33°
i:c=(113):(001)=34	33°16′
u:c = (112):(001) = 45 35	45 32
$o:c=(111):(001)=63\ 54$	63 49
x:c = (123):(001) = 41 12	etwa 41 0

## Spodumen.

Tiefgrüner loser Krystall (S.),  $40 \times 20 \times 10$  mm, mit stark gestreifter Prismenzone, tafelig nach  $b\{010\}$ ; am einen Ende matt geätzte Pyramidenflächen, deren größte  $r\{\overline{2}21\}$  sein dürfte. Genaue Messungen sind jedoch nicht möglich.

#### Granat.

Einige lose, helfrote (Hessonit?) Krystalle sind reine Rhombendodekaëder; dunklere (Almandin?) zeigen Rhombendodekaëder und die Abstumpfung vom Ikositetraëder {211}.

#### Albit.

Ein derbblättriges Aggregat von Albit schließt rötlichen und grünen Turmalin und weißen Li-K-Glimmer ein (S.). Die Albitkrystalle zeigen in nicht sehr gut entwickelten Flächen die Formen:  $M\{040\}$ ,  $P\{004\}$ ,  $k\{400\}$  sehr schmal,  $T\{4\overline{40}\}$ ,  $l\{440\}$ ,  $x\{40\overline{4}\}$ . Durchweg Zwillinge nach M.

#### Titanit.

Zwei lose Krystalle (M. u. S.), ohne nachweisbare genetische Beziehungen zu anderen Mineralien, sind Tafeln (15 mm Kantenlänge) nach  $a\{100\}$ , mit  $m\{110\}$ ,  $\eta\{221\}$  und Zwillinge nach a; an der einspringenden Rinne ist  $a\{001\}$ .

			perecunet Des	C10	izeaux:	веора	icntet:
m	: a	=	(110):(100) =	33°	143'	330	8'
η	: a		(221):(100) =	34	55	34	54
η	: η		$(221):(2\overline{2}1) =$	54	18	54	4
η	: m	=	(221): (110)*==	16	45	46	16
c	: a	=	(001):(100) =	60	17	60	3

# Paragenesis.

(Von H. Arlt.)

Die unter dem Material von Bom Jesus das Meiras befindlichen Bruchstücke aus Krystallärusen, sowie die gut erhaltenen einzelnen Krystalle beweisen ihre Herkunft von der primären Lagerstätte. Die grobkrystalline Ausbildung der Quarz- und Feldspat-(Albit)stufen und die Vergesellschaftung von Beryll, Topas, Spodumen, Lithionglimmer, Mangangranat mit Turmalin, Xenotim und Monazit deuten einerseits auf die Herkunft dieser Mineralien aus Pegmatiten, während anderseits Rutil und Titanit auch in Gesellschaft von Turmalin, Xenotim, Monazit und Carbonaten auf Mineralklüfte hinweisen würden, die von J. Königsberger<sup>1</sup>) als alpiner Typus bezeichnet wurden. Hinsichtlich seiner bis jetzt bekannt gewordenen Mineralführung besitzt das Vorkommen von Bom Jesus das Meiras unter den Pegmatiten

<sup>4)</sup> J. Königsberger, Minerallagerstätten im Biotitprotogin d. Aarmassivs. N. Jahrb. f. Min., Beil., 14, 43; Ref. diese Zeitschr. 37, 643. — Mineralfundorte in den Alpen und über Gesteinsmetamorphismus. Z. d. D. geol. G. 4942, 64, 504. — Paragenesis der natürlichen Kieselsäuremineralien. Handbuch d. Mineralchemie v. C. Doelter, 2, 27.

die größten Analogien mit denen von Madagaskar<sup>1</sup>) und dem pegmatitischen Vorkommen von Schüttenhofen in Böhmen<sup>2</sup>). Mit diesen Pegmatiten hat das brasilianische Vorkommen folgende Mineralien gemeinsam:

Quarz, Monazit, Turmalin, Granat, Glimmer, Spodumen, Beryll (Antsirabé, Madagaskar).

Quarz, Xenotim, Monazit, Turmalin, Granat, Glimmer, Albit (Schüttenhofen).

Hinsichtlich seiner typischen Pegmatitmineralien läßt sich naturgemäß auch einige Ähnlichkeit mit den klassischen Granitpegmatiten Südnorwegens feststellen<sup>3</sup>).

Diese Beziehungen zu Pegmatiten erschöpfen aber das Gesamtmaterial von Bom Jesus das Meiras nicht, und es wäre voreilig, seine Genese ausschließlich in Pegmatiten suchen zu wollen. Abgesehen von den übrigen Mineralien, welche oben als für die Mineralklüfte alpinen Typs charakteristisch bezeichnet wurden, läßt ein tieferes Eingehen auf den krystallographischen Habitus der Mineralien, welche beiden Lagerstätten, den Pegmatiten und Klüften, gemeinsam sind, die Sonderstellung des Vorkommens von Bom Jesus das Meiras zwischen ihnen deutlich werden.

Für derartige Betrachtungen ist der Monazit besonders geeignet. Seine gewöhnliche tafelige Ausbildung nach der Fläche  $a\{100\}$  ist unter den Krystallen von Bom Jesus das Meiras nicht anzutreffen, statt dessen eine prismatische mit vorherrschendem  $v\{711\}$  (vgl. die krystallographische Beschreibung S. 597). Allerdings besitzen die von Antsirabé<sup>4</sup>) und Schüttenhofen beschriebenen Monazite auch einen prismatischen Habitus und sind, da sie beide nach der Fläche  $m\{110\}$  prismatisch ausgebildet sind, untereinander zwar recht ähnlich, aber von den hier vorliegenden Krystallen sehr verschieden. Diese brasilianischen Monazite ähneln vielmehr dem aus Mineralklüften der Tessiner Alpen stammenden Turnerit, der von Seligmann beschrieben wurde  $^6$ ).

Die Zwischenstellung der Minerallagerstätte von Bom Jesus das Meiras zwischen Pegmatiten und Klüften wird ferner durch den Titanit beleuchtet.

<sup>1)</sup> Duparc, Wunder und Sabot, Les Minéraux des pegmatites d'Antsirabé à Madagascar. Genf 1910. Ausz. diese Zeitschr. 52, 294.

<sup>2)</sup> Scharizer, Der Monazit von Schüttenhofen. Diese Zeitschr. 12, 255. — Über das Turmalinvorkommen von Schüttenhofen in Böhmen. Verh. d. K. K. geol. R. A. 4886, 409 und der erste österreichische Monazitfund, a. a. O. 283.

<sup>3)</sup> W. C. Brögger, Uranpecherz und Xenotim von norwegischen Vorkommnissen. Geol. Fören. Förhandl. 6, 744. Diese Zeitschr. 10, 496. — Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge, 4906, Kristiania, 40. Ausz. diese Zeitschr. 45, 82.

<sup>4)</sup> M. A. Lacroix, Sur quelques minéraux de Madagascar. Bull. soc. min. d. Fr., 1911, 34, 63.

<sup>5)</sup> R. Scharizer, a. a. O. Diese Ztschr. 12, 255.

<sup>6)</sup> G. Seligmann, a. a. O. Diese Ztschr. 6, 231.

Dieses Mineral ist auf den alpinen Klüften ein sehr häufiges 1), während sein Vorkommen auf Pegmatiten weit seltener ist. Hintze2) erwähnt ihn von einem Pegmatitgang aus Alsheda (Småland, Prov. Jönköping), Schweden, wo im Quarz unvollkommene kleine Krystalle und derbe Massen mit Absonderung nach  $\eta$  {221} eingewachsen sind, ferner aus einem Andesin-Pegmatit von Stansvik (Finnland) und aus den apatitführenden Gängen von Nörestad bei Risör. Die aus diesen basischen Pegmatiten beschriebenen Krystallformen lassen sich mit den beiden Krystallen aus Bahia kaum vergleichen. Sie ähneln vielmehr der von Hessenberg aus dem Zillertal beschriebenen und von Hintze3) abgebildeten Form mit dem Unterschied, daß an dem nach a {100} ebenfalls tafeligen und verzwillingten Krystall anstatt n {111}  $\eta$  {221} ausgebildet ist.

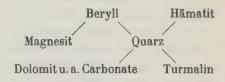
Eine besondere Eigentümlichkeit des Vorkommens von Bom Jesus das Meiras ist das häufige Vorhandensein von Carbonaten, als Magnesit, untergeordnet als Dolomit, die in sehr bemerkenswerten paragenetischen Beziehungen zu den übrigen bis jetzt von dort bekannt gewordenen Mineralien stehen und die selbständige Stellung dieser Lagerstätte zwischen Pegmatiten und Klüften hauptsächlich begründen. Für eine Betrachtung dieser Beziehungen sollen im folgenden aus dem vorhandenen Material die Mineralstufen und die miteinander verwachsenen Krystalle kurz beschrieben und zusammengestellt werden:

1. Derbe, ineinander verwachsene, trübe Quarzkrystalle von beträchtlicher Größe mit grünlich-gelbem, fast farblosen Turmalin, eingewachsenen Berylkrystallen (Aquamarin) und krystallinischen Hämatitanflügen. Die Oberflächen der Quarzprismen und die Aufwachsflächen sind von zahlreichen rhombo-

Schematische Skizzierung der Altersfolge 4),

älter 

jünger:



<sup>4)</sup> Schon Breithaupt erwähnt in seiner »Paragenesis der Mineralien« die Vertreter der »Titan-Formazion« fast ausschließlich nur aus den Alpen. Titanit wurde sonst beschrieben u. a. von: Cathrein (diese Ztschr. 8, 321) aus Albpach und Wildschönau (Tirol). — Königsberger (Geolog. Beobachtungen am Pizzo Forno und Beschreibung d. Minerallagerstätten des Tessiner Massivs, 1908. N. Jahrb. f. Min., Beil. 26, 488; Refer. diese Zeitschr. 49, 400) von Alp. Arena (Tessin). — K. Busz, Diese Zeitschr. 15, 420.

<sup>2)</sup> C. Hintze, Handbuch 2, 4633.

<sup>3)</sup> a. a. O. 1622, Abb. 557, 1633.

<sup>4)</sup> Die Mineralien folgen in dem Schema einander von links nach rechts, so daß das am weitesten links stehende das älteste, die sich nach rechts anschließenden die jüngeren Ausscheidungen bedeuten. Die durch einen Strich miteinander verbundenen Mineralien sind in der dadurch bezeichneten paragenetischen Beziehung durch Beobachtung festgestellt.

ëdrischen Hohlformen bedeckt, welche zusammen mit eingewachsenen Magnesitkrystallen die Vergesellschaftung mit Carbonaten beweisen.

- Ein Aggregat aufgewachsener Albitkrystalle, die hellgrünen Turmalin und Lithion-Kali-Glimmer umschließen.
- 3. Eine feine krystalline Kruste farbloser und schwach gelblich gefärbter Magnesitkrystalle neben kleinen korrodierten Quarzkrystallen.
- 4. Quarzkrystalle mit eingewachsenen Beryll- und Topaskrystallen.
- Magnesitkrystalle z. T. umschlossen von Dolomit, Beryll, Turmalin, Topas und Monazit.
- 6. Verwachsungen der drei Mineralien Magnesit, Monazit, Topas in dieser Altersreihenfolge.
  - 7. Monazit in Topas eingewachsen.
- 8. Zwei winzige Beryllkrystalle oberflächlich in Topas hineingewachsen.
- 9. Xenotim durch Aquamarin hindurchgewachsen, welcher seinerseits in Quarz eingewachsen ist.
- Beryll von Dolomit umwachsen, der Magnesit eingeschlossen hat.

Turmalin Albit



Magnesit-Monazit-Topas

Monazit-Topas

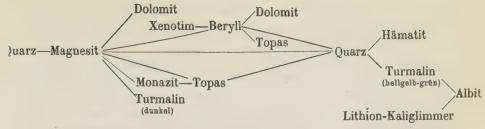
Beryll-Topas

Xenotin—Beryll—Quarz

Beryll—Dolomit
Magnesit

Diese Einzelbeobachtungen vereinigt ergeben von den paragenetischen Beziehungen der Minerallagerstätte Bom Jesus das Meiras folgendes schematisches Bild<sup>1</sup>):

<sup>4)</sup> Hierzu ist zu bemerken, daß der Quarz als durchgängige Bildung während der ganzen Dauer der Mineralausscheidungen vorauszusetzen ist. Er war als vorherrschende Substanz bereits vorhanden, und auf ihm siedelte sich die Mehrzahl der übrigen Mineralien an, während sein Fortwachsen andauerte. Um diese Verhältnisse im Schema zum Ausdruck zu bringen, erscheint Quarz als ältere Ausscheidung auch vor dem Magnesit. Ein ähnlicher Vorgang spielte sich auch zwischen anderen Mineralien, z. B. Monazit—Beryll einerseits und Topas, ab, da jene Krystalle im Topas eingesenkt beobechtet wurden.



Die Tatsache, daß das Karbonat Magnesit zu den ältesten Ausscheidungen in der Mineralvergesellschaftung von Bom Jesus das Meiras gehört, lockert wieder die Beziehungen zu den Mineralklüften, mit denen das brasilianische Vorkommen auf Grund der krystallographischen Formenausstattung verknüpft zu sein schien. Mit der auf den Mineralklüften geltenden klaren und eindeutigen Sukzession ist die hier beobachtete Altersfolge nicht vereinbar, da sich auf den Klüften die Karbonate stets unter den letzten Ausscheidungen zu finden pflegen, für deren Entstehung niedrige Temperaturen angenommen werden, die unter den Ausscheidungstemperaturen der anderen Mineralien, z. B. Albit, Turmalin und Quarz, liegen. Auch in den Pegmatiten gehören die Karbonate meistens zu den letzten Bildungen, doch ist eine Regelmäßigkeit in der Reihenfolge der Ausscheidungen dort nicht erkennbar.

Das Vorkommen von Bom Jesus das Meiras scheint also die kleine Anzahl der bis jetzt bekannten Fälle zu vermehren, bei denen ein Carbonat zu den primären Ausscheidungen eines Eruptivmagmas <sup>2</sup>) gehört. Unter den Minerallagerstätten ist in dieser Beziehung der an Pegmatite gebundene Kryolith Grönlands durch die Beschreibung Baldaufs <sup>3</sup>) am besten bekannt geworden. Hier gehört das reichlich vorhandene Eisencarbonat zu den älteren Ausscheidungen, deren Bildung nach der Hauptmenge der sulfidischen Erze aber vor Quarz und Fluorit gleichzeitig mit dem Kryolith erfolgte.

Die in den paragenetischen Beziehungen der Mineralien von Bom Jesus das Meiras hervorgetretene Altersfolge gestattet schließlich noch einen Einblick in die Bildungsbedingungen dieses Vorkommens. Die hier beobachteten ältesten Ausscheidungen von Quarz mit Magnesit, Dolomit und Monazit, Xenotim dürfen der magmatischen Bildungsperiode zugerechnet werden, auf

<sup>4)</sup> J. Königsberger, Paragenesis d. natürlichen Kieselsäuremineralien, a.a. 0.46.

<sup>2)</sup> A. G. Högbom, Über einige lamellare Mineralverwachsungen mit Kalkspat. Bull. geol. Inst. Upsala 1906—07, 8, Nr. 15—16, 214; Ref. dieser Zeitschr. 48, 536. — E. Rimann, Über calcitführenden Granit im Riesengebirge. Centralbl. f. Min. 1907, 203. Siehe diese Zeitschr. 47, 387. — G. Berg, Die Erzlagerstätten der nördlichen Sudeten. Festschrift z. XII. Allg. Deutsch. Berm. Tag. 1913. Herausgegeben v. d. geol. L.-A. Berlin. Bd. I, Teil 7, 40.

<sup>3)</sup> R. Baldauf, Über das Kryolithvorkommen in Grönland. Z. f. pr. Geol. 1910, 18, 432. Ref. diese Ztschr. 48, 586.

welche, mit dem dunkelgefärbten Turmalin beginnend, die pneumatolytische Phase folgt, die durch Topas, Beryll, Lithionglimmer und hellgelben und grünen Turmalin bezeichnet wird.

Die Stellung der beiden Turmaline in dem schematischen Bild vergrößert die Wahrscheinlichkeit der aus dem unvollkommenen Material gedeuteten paragenetischen Beziehungen. Diese Mineralien treten auch hier in der Reihenfolge auf, die nach den Feststellungen Scharizers 1) an den verschieden gefärbten Turmalinen des Schüttenhofener Pegmatites, die als dunkle den helleren im Alter vorangehen, gefordert wird.

Außer den bisher in den paragenetischen Betrachtungen verwerteten Mineralien enthält das Material von Bom Jesus das Meiras noch einzelne Krystalle von Martit und Pyrit. Eine Entscheidung, ob auch diese Mineralien Bestandteile der Lagerstätte selbst sind, ist naturgemäß bei dem Mangel anderer Nachrichten über die Art des Vorkommens nicht möglich. Aus den Angaben der Literatur<sup>2</sup>) ist zu entnehmen, daß der Martit sich in Brasilien meistens in den krystallinen Schiefern findet. So sammelte Derby 308 Krystalle aus einem teilweise zersetzten Quarzglimmerschiefer bei Stambé (Minas Geraës). Andere Krystalle stammten aus Glimmerschiefern von Inficionado, von wo der Martit zuerst von Spix und Martius beschrieben wurde. Es scheint somit nicht ausgeschlossen, daß auch der hier vorliegende Martit aus dem Nebengestein stammt. Anderseits erwähnt neuerdings Westphal3) in einer soeben erschienenen Arbeit über die Kupfererz-Pegmatite von Otjozonjati in Deutsch-Südwestafrika Martit und Pyrit in wohlausgebildeten Krystallen aus den Gängen dieser Lagerstätte.

Das Fehlen eingehender Nachrichten über die geologische Stellung der Minerallagerstätte von Bom Jesus das Meiras und die Ungewißheit, bis zu welchem Grade der Vollständigkeit der Mineralbestand dieses Vorkommens hier vorliegt, verbieten es, über die Entstehung der Lagerstätte ein abschließendes Urteil zu fällen. Es muß vorläufig genügen, auf die Beziehungen dieser Lagerstätte sowohl zu den Mineralbildungen in pegmatitischen Gängen als auch zu denen der alpinen Mineralklüfte hingewiesen zu haben.

<sup>4)</sup> R. Scharizer, Chemische Konstitution u. Farbe der Turmaline v. Schüttenhofen. Diese Zeitschr. 15, 357.

<sup>2)</sup> H. Gorceix, Compt. rend. Acad. Sc. I. 4880. T. XC, No. 7, 346. N. Jahrb. 4884, I, 43. Ausz. diese Zeitschr. 5, 408. — O. A. Derby, Amer. Journ. Sc. 4882, 23, 373. 3) Z. f. pr. Geol. 1914, 22, 405 u. 406.

# XXXVII. Auszüge.

- 1. E. Jaenecke (in Hannover): Über die Konstitution der Portlandzementklinker. Vorläufige Mitteilung (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 73, 200—222).
- E. Jaenecke (in Hannover): Über die Konstitution der Portlandzementklinker. Nachtrag (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 74, 428).
- G. A. Rankin (in Washington), nebst optischen Untersuchungen von F. E. Wright (in Washington): Beitrag zur Untersuchung der Portlandzementklinker. Über die hypothetische Verbindung 8CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.2SiO<sub>2</sub> (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 75, 63—67).
- E. Jaenecke (in Hannover): Einige Bemerkungen über die Verbindung 8CaO.2SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 76, 357—360).

Zunächst sucht E. Jaenecke die tatsächliche Existenz der Verbindung  $8 \, CaO. \, 2 \, SiO_2 \, .Al_2O_3$ , welche unter Benutzung einer Bezeichnung von Törnebohm als Alit bezeichnet wird, zu beweisen. Die reinen Bestandteile wurden im richtigen Verhältnis zusammengeschmolzen und das erstarrte Produkt gepulvert. Um zu beweisen, daß das erhaltene Pulver eine einheitliche Verhindung, gegebenen Falles mit der Zusammensetzung  $8 \, CaO. \, 2 \, SiO_2 \, .Al_2O_3$ , darstelle, wurde der Verlauf der Erstarrung aus dem Schmelzfluß mit Hilfe der Zeitabkühlungskurve verfolgt. Das geschmolzene Pulver zeigte einen verhältnismäßig scharfen Erstarrungspunkt bei  $4382^{\circ}$ . Bei der mikroskopischen Prüfung wurde das Produkt der Krystallisation als einheitlich befunden. K. H. Schumann hat dann noch genauer die mikroskopischen Eigenschaften ermittelt, um mit deren Hilfe den Nachweis der Verbindung in Klinkern zu erbringen. Der Alit reagiert stark mit Wasser und erleidet chemische Änderungen allmählich schon an feuchter Luft. Die Existenz der Verbindung wird damit als bewiesen erachtet.

Was nun den Anteil dieses Silikates an Klinkern betrifft, so fand Jaenecke dasselbe in Dünnschliffen zahlreicher Zementsorten und zwar bildete die Verbindung den Hauptbestandteil.

Der Anteil der wichtigsten Verbindungen in den Klinkern wird dann noch ausführlich von Jaenecke erläutert. Der Zement gehört in der Hauptsache dem Vierstoffsystem  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$  an, wobei der Eisenoxydgehalt selbst gering ist und unter Umständen unberücksichtigt bleiben kann. Dieses System wird in einer tetraëderähnlichen Figur mit einem rechtwinkeligen Eck zur Darstellung gebracht; in dem Diagramm selbst nimmt der Zement mit seiner etwas schwankenden Zusammensetzung nur einen kleinen Raum ein. Von den Gebieten für die wichtigsten möglichen Verbindungen im ganzen System greift nur ein kleiner Teil in den Bereich der Klinker hinein. Darnach ist der Alit

ein wichtiger Bestandteil derselben, ebenso  $2 \, CaO. \, SiO_2$ ; andere mögliche Bestandteile sind  $3 \, CaO. \, Fe_2O_3$  und auch CaO, vielleicht auch noch  $CaO. \, 2 \, SiO_2$ .

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Gehlenit.

Rankin und Shepherd hatten vorher im System  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$  als wichtiges Krystallisationsprodukt die Verbindung  $SiO_2 \cdot 3 \, CaO$  aufgestellt, deren Existenz nun Jaenecke bestreitet, um sie durch das obengenannte Calciumaluminiumsilikat zu ersetzen. G. A. Rankin hat nun daraufhin die Krystallisation eines Gemisches der Zusammensetzung  $8\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$  untersucht. Er fand auf der Abkühlungskurve nicht die obengenannte Wärmetönung bei  $1382^\circ$ , vielmehr sei umgekehrt selbst bei  $1600^\circ$  erst ein Sintern zu beobachten; auch lieferte die Abschreckungsmethode im Erstarrungsprodukt Stoffe verschiedener Art, allerdings mit ähnlicher mikroskopischer Beschaffenheit, so daß die Prüfung im Dünnschliff leicht Einheitlichkeit vortäuschen kann. Nach dem Verlauf der Erstarrung bestreitet also Rankin die Existenz der Verbindung  $8\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ ; aus einer Mischung der Komponenten in diesem Verhältnis erhält man vielmehr ein Stoffgemenge, enthaltend die Verbindungen  $3\,CaO \cdot SiO_2$  and  $3\,CaO \cdot Al_2O_3$ .

2. R. Wegscheider (in Wien): Notiz tiber die Hydrate des Natrium-karbonats (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 73, 256-258).

Morel hat ein Hydrat des Natriumkarbonates unter der Formel  $2\,CO_3\,Na_2$ .  $5\,H_2O$  (Hemipentahydrat) gemessen. Das Axenverhältnis der rhombischen Krystalle ist sehr ähnlich jenem des Thermonatrit (Monohydrat); der mitgeteilte Winkel (110): (1 $\overline{1}$ 0) weicht jedoch stark ab; doch liegt hier offenbar ein Fehler vor, da sich aus dem Axenverhältnis ein anderer, zur Krystallform des Thermonatrit ziemlich gut passender Wert berechnet. Also besteht mit größter Wahrscheinlichkeit Identität der Krystallform; auch die Bildungsbedingungen widersprechen nicht der dadurch begründeten Anschauung, daß das gemessene Hemipentahydrat mit dem Thermonatrit identisch ist. Der Widerspruch, der dagegen in den mitgeteilten Analysen besteht, kann nicht als ausschlaggebend gelten.

Ref.: B. Goßner.

3. A. S. Ginsberg (in St. Petersburg): Über einige künstliche Alumosilikate vom Typus  $RO.Al_2O_3.2SiO_2$  (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 73, 277—292).

Die Untersuchung bezieht sich hauptsächlich auf die künstliche Darstellung einiger gesteinsbildender Silikate aus dem Schmelzfluß. Die Komponenten werden im entsprechenden Verhältnis zusammengeschmolzen; dann wurde für das erhaltene Produkt mit Hilfe eines Pyrometers die Abkühlungskurve aufgenommen, um daraus den Erstarrungspunkt und sonstige Umwandlungen abzuleiten.

Die künstliche Anorthitschmelze weist hiernach einen Erstarrungspunkt von 1440° auf.

Eine Schmelze von der Zusammensetzung des Nephelins liefert beim Abkühlen gern Glas; doch wird eine Erstarrungstemperatur zu 1223° angegeben. Das Krystallisationsprodukt entspricht jedoch in seinen mikroskopischen Eigenschaften nicht dem gewöhnlichen Nephelin. Es zeigte Zwillingsstruktur und erwies sich als optisch zweiaxig mit kleinem Axenwinkel. Es soll hier eine trikline Modifikation des Nephelinmoleküles vorliegen. Der gewöhnliche Nephelin (merkwürdigerweise mit positivem Zeichen der Hauptzone) wurde durch EntAusztige. 609

glasen der unterkühlten Schmelze bei etwa 900° erhalten. Eine Umwandlung der beiden Modifikationen ineinander wird nicht beschrieben.

Außerdem wurden noch Versuche angestellt über die Erstarrung einiger Gemische  $CaAl_2Si_2O_8$ — $Na_2Al_2Si_2O_8$ . Darnach sollen Anorthit und der trikline Nephelin isomorphe Mischkrystalle bilden. Jedoch wird für jedes Gemisch nur eine einzelne Temperatur mitgeteilt, so daß über das eigentlich zu erwartende Erstarrungsintervall, das für die Mischkrystallbildung entscheidend wäre, keine Angaben vorliegen.

Für Kaliophilit KAlSiO<sub>4</sub> wird ebenfalls neben einer hexagonalen Modifi-

kation noch eine zweiaxige Form beschrieben.

Das Lithiumsilikat  $Li_2Al_2Si_2O_8$   $(SiO_4AlLi)$  krystallisiert leicht aus dem Schmelzfluß unter Bildung von Zwillingen; die Erstarrung erfolgt bei 1307°; die Krystalle werden als optisch einaxig-negativ beschrieben.

Verf. schreibt den vier beschriebenen Silikaten eine weitgehende physika-

lische Ähnlichkeit zu.

Ref.: B. Goßner.

4. S. Smolensky (in St. Petersburg): Schmelzversuche mit Bisilikaten und Titanaten (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 73, 293-303).

Es soll auf thermisch-analytischem Weg die Erstarrung von einfachen Schmelzen der Zusammensetzung  $CaSiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $MnSiO_3$ ,  $MnTiO_3$ ,  $BaSiO_3$ ,  $BaTiO_3$  und insbesondere von Gemischen dieser Stoffe verfolgt werden.

Zunächst werden folgende Erstarrungspunkte mitgeteilt:

Als Schmelzpunkt für künstlichen Titanit wird  $`1224^{\circ}$  angegeben. Das Erstarrungsprodukt von  $CaTiO_3$  wird als künstlicher Perowskit angesehen; der Krystallisationspunkt liegt sehr hoch und außerdem sind die Schmelzen sehr zäh. Der künstliche Pyrophanit wurde aus gemischten Schmelzen in der Form von schwarzen, rhomboëderähnlichen Krystallen oder auch in Nadeln erhalten.

Was die Mischungen betrifft, so soll das System  $CaSiO_3-CaTiO_3$  eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen liefern, welche jedoch bei weiterer Abkühlung in die Komponenten, in pseudohexagonalen Wollastanit und in Perowskit, zerfallen.

Im System  $MnSiO_3-MnTiO_3$  scheidet sich einerseits reines Mn-Silikat, andererseits bei vorwiegendem Gehalt an Titanat eine größere Reihe von Misch-

krystallen aus.

Ref.: B. Goßner.

5. M. Dittrich (†) und A. Leonhard (in Heidelberg): Über die Bestimmung des Eisenoxyduls in Silikatgesteinen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 74, 21-32).

Mit Flußsäure aufgeschlossene Gesteinsproben lieferten bei der Eisenoxydultitration oft einen recht unscharfen Farbenumschlag. Als wichtigste Ursache für diese Erscheinung wird nun auf Grund zahlreicher Versuche die Anwesenheit von  $Ti_2O_3$  wahrscheinlich gemacht. Dem Nachteil kann man durch Zusatz von Kieselsäure vor dem Aufschließen begegnen, was anscheinend die Umsetzung des Titansesquioxydes verhindert oder wenigstens verlangsamt.

Zur Eisenoxydulbestimmung in Gesteinen verfährt man also auf folgende Weise: der abgewogenen Gesteinsprobe mischt man 0,5 g Quarzpulver bei und schließt mit Flußsäure-Schwefelsäure auf. Darnach spült man die Probe zum Zwecke der Titration in eine Auflösung von 20 g  $SO_4K_2$  und 2 ccm  $SO_4H_2$  in 100 ccm  $H_2O_3$ , wozu noch 10 g Kieselsäure gesetzt werden.

Ref.: B. Goßner.

- 6. K. Endell und A. Rieke (in Berlin): Über die Schmelztemperatur des Spodumen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 74, 33-47).
- A. Brun (in Genf): Über das Verhalten des Spodumens beim Erhitzen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 75, 68).

Es wurde versucht die Schmelztemperatur (Umwandlung des anisotropen in den isotrop-amorphen Zustand) des Spodumens auf verschiedenen Wegen zu ermitteln. Beobachtungen über die Änderung der Dichte, der Lichtbrechung, der Doppelbrechung ergeben die Temperatur 920°—980°, die Verfolgung der endothermen Wärmetönung beim Erhitzen eine solche von 950°. Bei dieser Temperatur ist die Zähigkeit des amorphen Produktes noch sehr groß; sie nimmt jedoch rasch ab.

Ref.: B. Goßner.

7. O. Aschan (in Helsingfors): Über die Ausnützbarkeit des Kaligehaltes in den Rapakivi- und den Pegmatitgraniten (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 74, 55-73).

Die Zersetzung des Feldspates durch verschiedene Agenzien wurde verfolgt, so durch Kalkmilch, durch Säuren, durch Bestandteile des Moorbodens, durch Schmelzen mit Kalk + Kochsalz, mit Calciumchlorid, ohne daß jedoch eine technisch ausnutzbare Aufschließungsmethode abgeleitet werden konnte.

Ref.: B. Goßner.

8. E. Mäkinen (in Helsingfors): Bestimmung der Alkalien in Silikaten durch Aufschließen mittels Chlorealeium (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 74, 74—78).

Als brauchbare Methode der Aufschließung von Silikaten für die Alkalibestimmung wird Schmelzen mit Chlorcalcium empfohlen. Man nimmt auf 0.5 g Silikatpulver etwa 5 g Chlorcalcium und erhitzt zum Schmelzen, jedoch ohne Anwendung des Gebläses. Die Schmelze wird ausgelaugt; dann erfolgt die wiederholte Fällung von  $CaCO_3$ ; nach dem Abdampfen und Verjagen der Ammonsalze kann man die Alkalichloride wägen.

Ref.: B. Goßner.

9. W. Manchot und B. Heffner (in Würzburg): Über die chemische Konstitution der Titaneisenerze (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 74, 79-85)

Nach früheren Untersuchungen entwickeln Verbindungen des Titanoxyduls beim Erhitzen mit Säuren und noch mehr mit Alkalien Wasserstoff. Bei Titancisenerz müßte diese Wasserstoffentwicklung ebenfalls auftreten, wenn das Titan im Oxydulzustand vorläge. Versuche ergaben aber keine Spur Wasserstoff, sodaß also das Titaneisenerz kein Oxydul, sondern nur Titansäure enthält. In Einklang damit steht das Verhalten des Minerales gegen konzentrierte Schwefelsäure; beim Digerieren von Titaneisen mit Schwefelsäure erhält man

nach älteren Beobachtungen eine blaue Substanz. Denselben Niederschlag erhält man, wenn man zu einer Lösung von  $TiO_2$  in konzentrierter  $SO_4H_2$  Ferrosulfat einträgt. Auch diese blaue Substanz entwickelt keinen Wasserstoff, enthält also kein Titanoxydul.

Analysiert wurde derbes Titaneisen von Ekersund (I) und ein Ilmenitkrystall vom Ural (II):

	I	II
$TiO_2$	26,91%	49,64 %
$Fe_2O_3$	32,54	13,41
FeO	27,97	32,59
MgO	1,10	-
Gangart	7,8	

Außerdem werden noch geringe Mengen Schwefel und Glühverlust angegeben.

Ref.: B. Goßner.

611

10. J. B. Wrzesnewsky (in St. Petersburg): Über die Schmelzbarkeit und den Fließdruck isomorpher Salzgemische (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 74, 95—121).

Die thermische Analyse ergab zunächst folgendes über die Krystallisation einiger binärer Systeme: Kaliumrhodanid und Natriumrhodanid bilden aus dem Schmelzfluß keine Mischkrystalle; dagegen wird für  $(NH_4)CNS-KCNS$  Erstarrung zu einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen erwähnt; bei sinkender Temperatur traten weitere Umwandlungen auf; insgesamt werden zur Erklärung der Beziehungen zwischen den beiden Salzen drei krystallisierte Modifikationen angenommen.

Gemische von Rhodanrubidium und Rhodankalium erstarren aus dem Schmelzfluß ebenfalls zu einer kontinuierlichen Mischkrystallreihe. Die Umwandlungstemperatur 143° des reinen Kaliumsalzes konnte in den isomorphen Mischungen bis auf 126° herab verfolgt werden.

Kontinuierliche Mischungsreihen erhält man aus dem Schmelzfluß ferner bei KCl-KBr, KBr-KJ und KCl-KJ. Bei letzterem System zerfallen die Mischkrystalle bereits während der weiteren Abkühlung, bei den beiden ersteren dagegen nur nach Verlauf einiger Zeit.

Ferner wurde die von Tresca eingeführte Fließdruckmethode auf die erstarrten Gemische angewandt, d. h. es wurden die Drucke ermittelt, welche eben das Aussließen der krystallisierten Masse durch eine bestimmte Ausslußöffnung in einem Stahlzylinder bewirken. Allgemein ergab sich für isomorphe Mischkrystalle eine kontinuierliche Druckkurve mit einem Maximum; dieselbe soll zugleich als Maß für die Härteänderung gelten. Einige Ziffern seien zur näheren Erläuterung dieser Fließdrucke (in kg/qmm) aufgeführt:

$KCNS$ — $(NH_4)CNS$ :	100 % K-Salz	70 % K-Salz	100 % NH <sub>4</sub> -Salz
	25	35,8 (Max.)	23
KCNS—RbCNS:	100 % K-Salz	20 % K-Salz	100 % Rb-Salz
	18,5	68 (Max.)	39

Die Abweichung (18,5 bzw. 25 kg) soll sich durch die verschiedene Weite der Ausslußöffnung (3,45 bzw. 2,72 mm) erklären. Der Fließdruck bei den Mischungen der eigentlichen Halogenide wurde mit der Zeit kleiner, was wieder im Sinne einer Entmischung gedeutet wurde.

Ref.: B. Goßner.

11. U. Raydt (in Göttingen): Über Gold-Silberlegierungen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 4912, 75, 58—62).

Gold und Silber bilden auf Grund der thermischen Analyse eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Das Erstarrungsintervall ist bei den einzelnen Mischungen nur klein, so daß im Krystallisationsdiagramm zwischen Liquidusund Soliduskurve nur ein kleines Feld erscheint.

12. F. Berwerth (in Wien) und G. Tammann (in Göttingen): Über die natürliche uud künstliche Brandzone der Meteoreisen und das Verhalten der "Neumann'schen Linien" im erhitzten Kamazit (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 75, 145—159).

Eine Neumann'sche Linie, d. h. ein Kanal beim Anätzen mit Salpetersäure, entsteht da, wo eine Zwillingslamelle von der polierten Fläche des Kamazits geschnitten wird. In der Zwillingslamellierung, welche durch Gleitung zustande kam, sehen die Verf. einen Zwangszustand, welcher sich mit der Zeit ausgleichen kann, mit größerer Geschwindigkeit insbesondere bei höherer Temperatur.

Erhitzungsversuche an Plättchen nach den Würfelflächen des Kamazits aus dem Meteoreisen von Mount Joy sollten in dieser Hinsicht Aufklärung bringen. Bei kurzem Erhitzen auf 886° werden die Linien bereits schmäler und erreichen vielfach nicht mehr ganz die Ränder. Bei längerem Erhitzen erscheinen die Linien nicht mehr in ihrem ganzen Verlauf, sondern sind häufig durch körnige Partien unterbrochen. Die Körnung kommt durch eine Umwandlung des Kamazits in das technische Nickeleisen zustande; doch scheint dieser Art von Körnung eine Zerstörung der Zwillingslamellen vorauszugehen. Bei 700° wird die Veränderung ungefähr nach 240 Sekunden, bei 4050° bereits nach einer Sekunde vollständig.

Zur Beobachtung der Umwandlung des Kamazits und der damit verbundenen Zerstörung der Neumann'schen Linie in der natürlichen Brandzone erwies sich das Meteoreisen von Avče als geeignet. Am Außenrand erscheint ein Streifen mit vollständiger Körnung des Kamazits; an Ausbuchtungen verdickt sich diese Schicht. Nach innen zu schließen sich in allmählichem Übergang Schichten mit mehr oder minder großen Teilstücken der Neumann'schen Linie an. An der Grenze der Brandzone setzen die Neumann'schen Linien des frischen Kamazits fast durchwegs scharf ab.

Für die Breite der natürlichen Brandzone ergaben sich Werte von 4,8 bis 1,0 mm. Die größte Breite entspricht der stärksten Aus- und die kleinste der stärksten Einbuchtung. Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit wurde am Eisen von Braunau, von Mazapil u. z. T. von vielen anderen Orten beobachtet.

Bei den Versuchen, eine künstliche Brandzone zu erzeugen, wird leicht das ganze Stück von der Zerstörung ergriffen, z.B. wenn man dasselbe in ein Chlorcalciumbad von 1200° taucht. Eine künstliche Brandzone entsteht beim Erhitzen im Knallgasgebläse; sie entsteht unter ganz ähnlichen Bedingungen, wie die natürliche, indem nämlich ein genügend heißer Gasstrom auf die Oberstäche des Kamazits trifft.

Ref.: B. Goßner.

13. P. Niggli (in Zürich): Die Gasmineralisatoren im Magma. I. und II. Mitteilung (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 75, 161—188 und 77, 321—334).

Mit dieser Abhandlung wird der Versuch begonnen, die Vorgänge bei der Erstarrung gasdurchtränkter Magmen, also die Mineralbildung unter dem Einfluß

gasförmiger Mineralisatoren, vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus zu verfolgen.

Die Mineralisatoren werden als Stoffe definiert, deren Einfluß auf die Erstarrungsbedingungen im Verhältnis zu der im fertiggebildeten Gestein vorhandenen Menge anormal groß ist. Magmen mit solchen Stoffen stellen ohne Rücksicht auf die komplexe Natur ihrer Zusammensetzung schon deswegen schwieriger zu behandelnde Systeme dar, weil sie in ihrem Hauptbestand Stoffe mit hoher Schmelztemperatur enthalten, während die Mineralisatoren eine kritische Temperatur besitzen, die weit unterhalb dieser Schmelzpunkte liegt.

Denken wir uns einen Stoff A mit niedriger kritischer Temperatur (etwa  $SO_2$ , krit. Temp. 457,6°) und einen zweiten, in flüssigem A etwas löslichen Stoff B mit verhältnismäßig hohem Schmelzpunkt (etwa  $HgJ_2$ ) bei höherer Temperatur zu einem System kombiniert, dann haben wir einen einfachen Typus für das komplizierte, gasbeladene Magma.

In experimenteller Hinsicht bietet das ternäre System  $SO_2-HgBr_2-HgJ_2$  und seine binären Teilsysteme relative Einfachheit, so daß wir diesem Abschnitt der Untersuchung zunächst einige Tatsachen mehr qualitativer Natur entnehmen können. Erhitzt man ein solches System über den Bereich der kritischen Erscheinungen hinaus, dann hat man neben festem Bodenkörper noch eine fluide (gasförmige) Phase. In dieser letzteren ist tatsächlich noch festes Salz aufgelöst, z. B. bei  $254^{\circ}$  im System  $SO_2-HgJ_2$  etwa 6,2%  $HgJ_2$ , ähnlich 8,5%  $HgBr_2$  im System  $SO_2-HgBr_2$ ; mit steigender Temperatur löst sich immer noch mehr vom Bodenkörper auf. Stoffe, die also im flüssigen Zustand Lösungsmittel sind, bleiben es auch noch oberhalb der kritischen Temperatur; es ist dies eine Folge der Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes. Beim Abkühlen krystallisiert aus der fluiden Phase der überschüssig gelöste Anteil aus und zwar besteht dabei eine größere Neigung zur Bildung prächtiger Krystalle als bei der gewöhnlichen Flüssigkeitslösung, in deren Bereich man schließlich mit sinkender Temperatur gelangt.

Für die Mineralbildung unter dem Einfluß gasförmiger Mineralisatoren ergibt sich also in physikalischer Hinsicht die wichtige Tatsache der Kontinuität der Lösungen oberhalb der kritischen Temperatur; in den gasförmigen Mineralisatoren können auch noch außerhalb des Bereiches der kritischen Erscheinungen erhebliche Mengen der schwerlöslichen Mineralien im Zustand der Lösung enthalten sein.

Im größeren theoretischen Teil wird hauptsächlich ein ternäres System vom Typus  $SO_2$ — $HgBr_2$ — $HgJ_2$  erörtert; das eine binäre Teilsystem bildet eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, während die beiden anderen derart beschaffen sind, daß die kritischen Erscheinungen an zwei gesättigten Lösungen auftreten. Eine große Möglichkeit von Fällen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck wird an der Hand zahlreicher Diagramme erläutert. Bei Magmen gelangt man darnach allmählich aus dem Gebiet der Schmelzlösungen über die fluide Phase (Lösung von fest in Gas) in das Gebiet der gewöhnlichen Lösungen.

Ref.: B. Goßner.

14. R. Zsigmondy, W. Bachmann und E. F. Stevenson (in Göttingen): Über einen Apparat zur Bestimmung der Dampfspannungsisothermen des Gels der Kieselsäure (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 75, 189—197).

Die Untersuchungen von van Bemmelen über die Dampfspannung des Kieselsäuregels werden nach einem anderen abgekürzten Verfahren fortgesetzt.

Die Verbesserung besteht darin, daß die Messung im Vakuum erfolgt. Dieses Verfahren erfordert bedeutend weniger Zeit und schließt auch einen etwaigen schädlichen Einsuß der Luft aus.

Auch hier wurde für das Hydrogel ein »Umschlags«gebiet festgestellt, d. h. eine Strecke auf der Dampfspannungsisotherme, auf welcher die Flüssigkeitsabgabe unter nahezu konstantem Druck erfolgt. Das Alkogel der Kieselsäure erwies sich in seinem Verhalten ähnlich dem Hydrogel.

Ref.: B. Goßner.

15. O. Mulert (in Göttingen): Über die Thermochemie der Kieselsäure und der Silikate (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 75, 198—240).

Die rein experimentelle Seite der Abhandlung umfaßt die möglichst genaue Messung der Lösungswärme von Kieselsäure, Silikaten und oxydischen Bestandteilen dieser Silikate. Aus den erhaltenen Daten kann man dann auf rechnerischem Wege die Bildungswärme einzelner Silikate ermitteln.

Als Lösungsmittel bei den kalorimetrischen Messungen diente vorwiegend 20 % ige Flußsäure. Die Lösungswärme von Quarz ergab sich dabei zu 29,93 Kal. auf 1 g-Mol.  $SiO_2$ , jene von amorphem Kieselsäureglas zu 32,14 Kal. Die Krystallisationswärme des Quarzes beträgt also 2,21 Kal. und es besteht die Gleichung:  $SiO_2$  (amorph) =  $SiO_2$  (Quarz) + 2,21 Kal.

Für die Ermittelung der Bildungswärme einiger Silkate mußte die Lösungswärme einiger Oxyde in Flußsäure ermittelt werden, z. B. von ZnO, MgO,  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ . Dabei stellten sich mannigfache Schwierigkeiten ein; insbesondere ist die exakte Bestimmung der Lösungswärme der amorphen Thonerde stark behindert. Die Lösungswärme eines Grammoleküles einiger Oxyde sei hier mitgeteilt:

ZnO: 21,82 Kal.  $Al_2O_3$ : 93,86 »  $K_2O$ : 106,06 »

Aus der Lösungswärme M des Oxydes, der Wärme Si der äquivalenten  $SiO_2$ -Menge und der Lösungswärme S des entsprechenden Silikates berechnet sich dessen Bildungswärme B nach folgender einfacher Beziehung:

$$B = M + Si - S.$$

Als Beispiel sei die Ermittelung der Bildungswärme von Orthoklas angeführt; die Lösungswärme des amorphen Silikates beträgt 317,3 Kal., jene des krystallisierten 261,5 Kal. pro Mol.  $K_2O$ .  $Al_2O_3$ .  $6SiO_2$ ; die Krystallisationswärme des Adulars ist also 55,7 Kal. Nach obigen Daten ist die Bildungswärme des amorphen Silikates:  $106,06+93,86+6 \times 32,14-317,3=75,46$  Kal., jene des krystallisierten 75,5+55,7=431,2 Kal.

Die folgende Zusammenstellung enthält noch einige weitere ermittelte Daten; S ist die gemessene Lösungswärme, B die nach obigem berechnete Bildungswärme des Silikates (Kal. pro 4 g-Mol.):

	S	B
$Zn_2SiO_4$ (amorph)	99,54	23,74
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (kryst.)	90,50	
ZnSiO <sub>3</sub> (kryst.)	54,48	2,49
MnSiO <sub>3</sub> (amorph)	62	-
MnSiO <sub>3</sub> (kryst.)	53,07	

	S				B
Orthoklas $(K_2O.Al_2O_3.6SiO_2)$	261,5				131,2
Feldspatglas	317,3				
Leucit $(K_2O.Al_2O_3.4SiO_2)$ , kryst.	226,8				101,8
Analcim	0,5688 K	al.	für	1 g	85,22
Natrolith	0,5446	≫	>	>	95,76
Heulandit	0,5504	>>	>>	*	59,44

Der Tabelle kann man außerdem noch die Krystallisationswärmen für  $Zn_2SiO_4$  (9,04),  $MnSiO_3$  (8,93) und Orthoklas (55,8) entnehmen.

Ref.: B. Goßner.

16. F. M. Jaeger und J. B. Menke (in Groningen): Über die binären Systeme aus Tellur und Schwefel und aus Tellur und Jod (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 75, 241—260).

Aus der binären Schmelzkurve von Tellur und Schwefel folgt, daß beide Elemente keine Verbindung eingehen und daß auch die Bildung von Mischkrystallen nur innerhalb engster Grenzen stattfindet. Zwischen Tellur und Jod existieren keine Mischkrystalle, wohl aber eine Verbindung  $TeJ_4$ .

Folgende Stoffe wurden krystallographisch untersucht:

Basisches Tellurnitrat = 
$$Te_2O_3(OH).(NO_3)$$
.

Rhombisch-bipyramidal. a:b:c=0.590:1:0.607.

Die aus Salpetersäure erhaltenen Krystalle sind farblose Nadeln der Kombination  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $q\{011\}$  und  $k\{021\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m: m = (110): (1\bar{1}0)$		*61° 5′
n:b = (120):(010)	$= 40^{\circ} 2\frac{1}{2}'$	39 59
q:b = (011):(010)	=	*58 441
$\tilde{k}:b=(021):(010)$	= 39 29	39 46

Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  vollkommen.

Ebene der optischen Axen ist  $c\{004\}$ , erste Mittellinie die a-Axe. Scheinbarer Axenwinkel in Zedernöl ca.  $63^{\circ}$ ; Dispersion stark,  $\varrho < v$ .

Tellursulfosaures Baryum = 
$$Te_2S_7Ba_3$$
.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kaliumtellurit erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher sich in Baryumsulfidlösung auflöst. Die Krystallisation dieser Lösung liefert gelbe Krystalle von etwas schwankender Zusammensetzung, welche jedoch der Formel  $Te_2S_7Ba_3$  nahekommt.

Triklin-pinakoidal. 
$$a:b:c = 4,6835:4:4,5545.$$
  
 $\alpha = 413°74'; \beta = 424°13'; \gamma = 77°39'.$ 

Die Krystalle zeigen stark vorherrschend  $c\{004\}$ , ferner in größerer Ausbildung  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\kappa\{0\overline{1}4\}$ ,  $\varrho\{10\overline{4}\}$  und  $\xi\{14\overline{2}\}$ ; mehr untergeordnet treten dazu  $\lambda\{04\overline{2}\}$ ,  $\omega\{14\overline{4}\}$  und  $\mu\{1\overline{1}0\}$ . Die dicktafeligen Krystalle sind etwas in der Richtung der b-Axe verlängert.

Berechnet:	Beobachtet:
a:b = (100):(010) = -	*89°28'
b: c = (010): (001) = -	*70 17
a: c = (100): (001) = -	*57 495
$\varrho: c = (\overline{1}01): (001) = -$	*53 461
$x:c = (0\bar{1}1):(001) = -$	*65 45
$\lambda: c = (01\overline{2}): (00\overline{1}) = 38^{\circ}27'$	38 47
$\mu : a = (1\overline{1}0) : (100) = 56 55$	56 41
$\omega: c = (11\overline{1}): (001) = 85 \ 48\frac{1}{3}$	$85 \ 46\frac{1}{2}$
$\omega : a = (11\overline{1}) : (100) = 74 \ 30\frac{1}{2}$	74 28
$x:a=(0\bar{1}1):(100)=67\ 26$	67 47
$\xi:b=(11\overline{2}):(010)=67$ 36	67 32
$\xi: c = (\overline{112}): (001) = 49 49$	50 5
$\varrho:b=(\overline{1}01):(010)=68\ 47\frac{1}{3}$	68 47
$\varrho:\xi=(10\overline{1}):(11\overline{2})=52$ 47	52 35
$\kappa: \xi = (01\overline{1}): (11\overline{2}) = 32 19$	32 21
$\varrho: \mu = (10\overline{1}): (1\overline{1}0) = 59 \ 32\frac{1}{2}$	59 37

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Die Auslöschungsrichtung auf (001) bildet ca. 15° mit der Kante [001:701], auf (701) mit derselben Kante ca. 12°. Ref.: B. Goßner.

17. M. Dittrich (†) und W. Eitel (in Heidelberg): Über Verbesserungen der Ludwig-Sipöcz'schen Wasserbestimmungsmethode in Silikaten (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 75, 373—381).

Die Neuerungen bestehen vorwiegend in der Benutzung von Quarzglasrohr an Stelle von Porzellan, in der Verwendung von Natriumkarbonat an Stelle des Na-K-Karbonatgemisches, in der sorgfältigen Vertrocknung des Luftstromes und in der Einführung eines elektrischen Widerstandsofens als Heizvorrichtung.

Damit wurde in folgenden Mineralien der Wassergehalt mit den angegebenen Prozentzahlen (Grenzwerte der in Klammern angegebenen Zahl von Bestimmungen) ermittelt:

```
Epidot (Sulzbachtal)
                       1,9i - 2,14(6)
                       3,19 - 3,23(2)
Turmalin (Brasilien)
Turmalin (Andreasberg) 2,92-2,92 (2)
                       4,87-4,89 (2)
Prehnit
Aktinolith
                        2,28-2,36(2)
Serpentin
                       12,02-12,13(3)
Vesuvian
                       2,21-2,24(2)
Kaolin (Zettlitz)
                       43,59 - 13,80(2)
Muskovit (Sibirien)
                       6,22-6,48(2)
.Topas (Minas Geraes)
                       2,60-2,65(3)
```

Ref.: B. Goßner.

18. R. Balló und E. Dittler (in Wien): Die binären Systeme  $Li_2SiO_3$ — $Al_2(SiO_3)_3$ ,  $Li_4SiO_4$ — $Al_4(SiO_4)_3$ ,  $LiAlO_2$ — $SiO_2$  und die Lithium-Aluminiumsilikatmineralien (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 76, 39—69).

Das Ergebnis der Schmelzversuche an den Mischungen der beiden Moleküle  $Li_2SiO_3-Al_2(SiO_3)_3$  wird in folgender Weise gedeutet: Auf Seiten des Lithium-

salzes treten prismatische Mischkrystalle der beiden Komponenten auf. Eine Schmelze mit 66,6 Mol.-%  $Li_2SiO_3$  liefert ein Doppelsalz 2  $Li_2SiO_3$ .  $Al_2(SiO_3)_3$ ; fächerartig angeordnete Krystallskelette mit dem spez. Gewicht 2,388 und schwacher Lichtbrechung. Ein weiteres Doppelsalz  $Li_2SiO_3$ .  $Al_2(SiO_3)_3$  wurde aus der entsprechend zusammengesetzten Schmelze erhalten. Die Krystalle sind optisch einaxig-positiv bei schwacher Lichtbrechung; das Produkt ist also physikalisch nicht identisch mit dem Mineral Spodumen und wird als  $\gamma$ -Spodumen bezeichnet.

Mischungen aus der Reihe  $Li_4SiO_4 - Al_4(SiO_4)_3$  lieferten zwei durch ihre Eigenschaften wohl charakterisierte Doppelsalze  $3Li_4SiO_4$ .  $Al_4(SiO_4)_3$  und  $Li_4SiO_4$ .  $Al_4(SiO_4)_3$ . Letztere Verbindung erstarrt bei  $4330^\circ$  und ist in ihren optisch einaxig-negativen Krystallen nicht mit dem gleich zusammengesetzten

Eukryptit identisch.

Mischungen im Bereich  $LiAlO_2$ — $SiO_2$  lieferten zwei weitere Silikate,  $LiAlSi_3O_8$  und  $LiAlSi_4O_{10}$ ; keine der beiden Verbindungen konnte mit dem Mineral Petalit identifiziert werden.

Aus dem Schmelzfluß konnten also Verbindungen, entsprechend den gewöhnlichen Lithiummineralien, nicht erhalten werden. Zur Auffindung etwaiger Beziehungen wurden darum noch Versuche mit den natürlichen Mineralien herangezogen.

Petalit (Kastor) scheint darnach vor dem Übergang in den Schmelzzustand noch eine langsame Umwandlung bei etwa  $4200^{\circ}$  zu erleiden. Spodumen (von Goshen, Mass.) und Kunzit (von Madagaskar) erleiden bei etwa  $900^{\circ}$  eine polymorphe Umwandlung in eine neue Modifikation, in  $\beta$ -Spodumen, welcher dann bei  $4380^{\circ}$  schmilzt (siehe auch Ref. K. Endell, S. 640); diese Schmelze erstarrt zu  $\gamma$ -Spodumen.

19. W. Truthe (in Göttingen): Über die binären Systeme des Kaliumund Natriumcyanids mit den entsprechenden Salzen von Ag, Cu<sup>\*</sup>, Zn und mit den Chloriden des Kalium und Natrium (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 76, 129—160).

Aus dem Schmelzfluß liefern die Stoffpaare KCN—NaCN, KCl—KCN und NaCl—NaCN jeweils eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen. In anderen Fällen, z. B. bei AgCN—KCN, AgCN—NaCN findet eine solche Mischkrystallbildung bei der Erstarrung nicht statt.

Ref.: B. Goßner.

20. R. Schwarz (in Freiburg i. B.): Über das chemische Verhalten der verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1912, 76, 422-424).

Es wird der Vorgang der Auflösung der verschiedenen  $SiO_2$ -Modifikationen in Natriumcarbonatlösung und in wässeriger Flußsäure untersucht. Aus den mitgeteilten Daten ergeben sich ziemliche Unterschiede der Geschwindigkeit der Einwirkung des Lösungsmittels auf die einzelnen Formen; Quarz wird weitaus am langsamsten angegriffen, amorphes Siliziumdioxyd am raschesten.

Ref.: B. Goßner.

21. E. Marcus und W. Biltz (in Clausthal): Über die chemische Zusammensetzung des roten Salztones (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 77, 119—123).

In den untersuchten Proben (von Schönebeck) ist neben der silikatischen Tonsubstanz ein wasserlöslicher Anteil, hauptsächlich Sulfate und Chloride, enthalten.

Ref.: B. Goßner.

22. W. Biltz und E. Marcus (in Clausthal): Über den Lüneburgit (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 77, 124—130).

Das Mineral lieferte bei einer neuen Analyse die folgenden Zahlen:

$H_2O$	32,16%	MgO	25,13%
$B_2O_3$	12,9	CaO	0,15
$P_2O_5$	29,61		

Daraus berechnet sich die empirische Formel:

$$Mg_3(PO_4)_2$$
. 4,77  $H_3BO_3$ . 6  $H_2O$ .

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Deutung der Konstitution erweist sich am wahrscheinlichsten eine Auffassung als Salz einer komplexen Borophosphorsäure.

Ref.: B. Goßner.

23. M. Chikasnigé und T. Hiki (in Kyoto): Ein neuer Meteoreisenfall in Japan (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 77, 197—199).

Eine Gesamtanalyse des Okauo-Eisens (gefallen am 7. April 1914, Gewicht 4742 g) ergab:

und Kupfer in Spuren. Die daraus sich berechnende mineralogische Zusammensetzung ist 98,52% Nickeleisen und 1,48% Phosphornickeleisen.

Widmannstätten'sche Figuren wurden nicht beobachtet. Dagegen zeigten sich beim Ätzen Neumann'sche Linien, wonach die Grundmasse aus hexaëdrischem Nickeleisen besteht; in diese sind Rhabditkrystalle eingebettet.

Durch Erhitzen auf etwa 1300° wurde die Struktur körnig und die Neumann'schen Linien verschwanden — eine Beobachtung, welche mit anderen übereinstimmt (siehe Seite 612).

Ref.: B. Goßner.

24. R. Loebe und E. Becker (in Berlin): Das System Eisen-Schwefeleisen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 4942, 77, 304-349).

Die thermische Untersuchung des Systems ergab folgendes: Auf der Fe-Seite findet bei der Krystallisation aus dem Schmelzfluß Mischkrystallbildung nicht statt. Die Umwandlung des Schwefeleisens bei 438° wurde bestätigt und dazu dilatometrisch und thermisch noch eine zweite Umwandlung bei 298° aufgefunden.

Ref.: B. Goßner.

25. E. Kittl (in Wien): Experimentelle Untersuchungen fiber Krystallisationsgeschwindigkeit und Krystallisationsvermögen von Silikaten (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 77, 335—364).

Verschiedene silikatische Mineralien werden bis zur Dünnflüssigkeit erhitzt. Die Schmelze unterlag dann der langsamen Abkühlung und lieferte dabei in der Regel in einer Richtung verlängerte Krystalle. Die Geschwindigkeit des Wachstums in dieser Richtung wurde gemessen; diese Größe wird als maximaler Vektor der linearen Krystallisationsgeschwindigkeit bezeichnet.

Die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit nimmt mit dem Grad der Unterkühlung zu, erreicht schließlich ein Maximum, um bei weiterem Sinken der Temperatur wieder kleiner zu werden.

Untersucht wurden Olivin, Bronzit, Leucit, Wollastonit, Diopsid, Hypersthen, Nephelin; davon weisen die Metasilikate die größte lineare Krystallisationsgeschwindigkeit auf.

Versuche über das Krystallisationsvermögen wurden an synthetischen Produkten vorgenommen. Die Erkaltung der dünnflüssigen Schmelze erfolgt an der Luft; im erkalteten Endprodukt wurde der krystallisierte und amorphe Anteil geschätzt, was als Maßstab für den Vergleich des Krystallisationsvermögens diente. Die Orthosilikate von Ca, Fe", Mn", Mg erstarrten krystallin, ebenso die zugehörigen Metasilikate. Alkalitonerdesilikatschmelzen (Nephelin, Leucit, Orthoklas usw.) liefern Glas, Anorthit dagegen vorwiegend ein krystallines Produkt.

Ref.: B. Goßner.

- 26. M. Dittrich (†) und W. Eitel (in Heidelberg): Über die Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 77, 365—376).
- M. Dittrich (†) (in Heidelberg): Über die Brauchbarkeit der Methoden zur Bestimmung des Wassers in Silikatmineralien und Gesteinen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 78, 191—200).

Wasser und Kohlensäure werden durch Glühen der Substanz unter Verwendung eines Quarzglasrohres oder eines Platiniridiumrohres ausgetrieben und dann den gewogenen Absorptionsgefäßen zugeführt; eine weitere Verbesserung ist die Anwendung eines elektrisch heizbaren Platinwiderstandsofens.

Mittelst dieser Einrichtung wurden folgende neue Wasserbestimmungen ausgeführt (die Prozentzahlen sind die Grenzwerte der in Klammern beigefügten Anzahl von Bestimmungen):

Epidot (Untersulzbachtal) 2,40—2,20% (2)
Basaltische Hornblende (Böhmen) 4,07—4,43 (4)
Muskovit (Sibirien) 4,43—4,48 (2)

Die folgenden Mineralien wurden mit dem Gebläse erhitzt:

 Turmalin (Brasilien)
 3,58-3,73

 Datolith
 5,74-5,75

 Prehnit
 4,96-4,97

Die neuen Verbesserungen werden in ihren Vorzügen gegenüber den Methoden von Ludwig-Sipöcz und Penfield erörtert. Insbesondere liefert die Glühverlustbestimmung bei Mineralien und Gesteinen nur selten brauchbare Resultate.

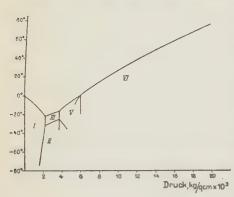
Ref.: R. Goßner.

27. P. W. Bridgman (in Cambridge, Mass.): Verhalten des Wassers als Flüssigkeit und in fünf festen Formen unter Druck (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 77, 377—455). Mit 4 Textfigur.

Es wurde das Verhalten des Wassers und seiner verschiedenen Eisformen in einem erweiterten Druck- und Temperaturbereich untersucht; die Druck-

steigerung ging bis auf 20500 kg/qcm, gegenüber dem bisherigen Höchstdruck von 3500 kg, welchen G. Tammann bei seinen ähnlichen Untersuchungen in Anwendung brachte. Für die festen Formen umfassen die Daten ein Temperaturgebiet von —  $80^{\circ}$  bis  $+78^{\circ}$ .

Außer den schon von Tammann in ihrem Existenzbereich untersuchten Eisformen I, II und III wurden bei höheren Drucken noch zwei weitere Modifikationen, Eis V und VI, realisiert; Eis IV kann nicht mit Sicherheit als existierend gelten. Zur Veranschaulichung der Existenzbedingungen der verschiedenen Formarten des Stoffes  $H_2O$  wird am besten dessen Zustandsdiagramm wiedergegeben.



Auf den eingezeichneten Gleichgewichtskurven wurde eine große Zahl von Punkten bestimmt; ebenso wurde der größere Teil der Tripelpunkte festgelegt.

Betrachten wir zunächst die Kurven fest-flüssig, die Erstarrungskurven. Mit sinkender Temperatur und steigendem Druck bewegt man sich zunächst auf der Kurve I—L; dann erreicht man den Tripelpunkt I—L—III mit den Koordinaten — 22° und 2445 kg. Auf der Kurve III—L bewegt man sich dann weiter mit steigendem Druck wieder nach höheren Temperaturen bis zum Tripel-

punkt III—L—V mit den Koordinaten — 47° und 3530 kg. Auf dem nun anschließenden Ast V—L steigt der Schmelzpunkt weiter mit dem Druck; den Koordinaten + 0,16° und 6380 kg entspricht der Tripelpunkt V—L—VI. Eis VI wird nach dem Verlauf der Kurve VI—L oberhalb 0° bei sehr hohen Drucken realisiert. Alle Modifikationen mit Ausnahme von Eis I sind dichter als Wasser.

Das Diagramm gibt zugleich einen ungefähren Überblick über den Verlauf verschiedener Umwandlungskurven, z. B. I—III, III—III, III—V.

G. Tammann und J. van Laar kamen hinsichtlich des allgemeinen Verlaufes der Gleichgewichtskurve fest-flüssig zu einem ähnlichen Ergebnis, darin bestehend, daß ein maximaler Schmelzpunkt und ein maximaler Schmelzdruck zu vermuten sei. Die vorliegenden Versuche an Wasser unter außergewöhnlich starken Drucken deuten für den speziellen Fall wenigstens auf einen neuen Faktor hin, der vielleicht mit der Kompressibilität der Atome in Verbindung steht. Flüssigkeit und Krystall werden sich in ihrer Kompressibilität bei hohen Drucken immer ähnlicher, was darauf hindeutet, daß die Gleichgewichtskurve fest-flüssig unbegrenzt steigt.

Ref.: B. Goßner.

28. M. Hayakawa und T. Nakano (in Kyoto): Die radioaktiven Bestandteile des Quellsedimentes der Thermen von Hokuto, Taiwan (Formosa) (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 78, 183—190).

Die Thermen von Hokuto setzen langsam ein Sediment ab, das in der Hauptsache 21,96% PbO, 32,04% BaO und 30,81% SO<sub>3</sub> enthält. Vielleicht liegt ein Mineral Angleso-Baryt vor. Das Produkt enthält mindestens drei radioaktive Bestandteile: Jonium, Polonium und Radium.

Ref.: B. Goßner.

29. F. M. Jaeger und H. S. van Klooster (in Groningen): Studien über natürliche und künstliche Sulfoantimonite und Sulfoarsenite (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1912, 78, 245—268).

Die binären Schmelzen Sb-S liefern nur eine Verbindung mit den Eigenschaften des natürlichen Antimonit und dem Schmelzpunkt 546°. Reines  $Ag_2S$  schmolz bei 842° und zeigt bei 179° eine Umwandlung.

Die binären Schmelzen  $Ag_2S-Sb_2S_3$  liefern bei der Krystallisation nur zwei Sulfosalze, welche mit Miargyrit und Pyrargyrit identifiziert werden konnten. Einige Eigenschaften dieser künstlichen Produkte sind:

	Schmelzpunkt:	Spez. Gewicht:
Miargyrit $(Sb_2S_3.Ag_2S)$	509°	5,36
Pyrargyrit $(Sb_2S_3 \cdot 3 Ag_2S)$	483	5,790

Eine Schmelze von der Zusammensetzung des Stephanit erstarrt zu einem Gemenge von Pyrargyrit und Antimonschwefel und zwar liegt sie in nächster Nähe des eutektischen Gemisches.

Im System Bleisulfid—Antimonsulfid können aus dem Schmelzfluß von den vielen möglichen Mineralien nur Jamesonit und Plagionit erhalten werden. Beide Verbindungen sind beim Schmelzen instabil; die Übergangspunkte liegen bei 609° (Jamesonit, spez. Gewicht 5,62), bzw. 570° (Plagionit, spez. Gewicht 5,47).

Im System  $Ag_2S-As_2S_3$  wurden aus dem Schmelzfluß ebenfalls zwei Verbindungen erhalten mit folgenden Eigenschaften:

	Schmelzpunkt:	Spez. Gewicht:
Proustit	490°	5,51
Arsenomiargyrit	417	4,69

Binäre Schmelzen von Proustit und Pyrargyrit erstarren zu einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen; ein Schmelzintervall war nicht zu crkennen; die Schmelzkurve weist ein flaches Minimum bei 473,5° auf.

Ref.: B. Goßner.

30. H. Block (in Göttingen): Über die Volumenänderung beim Schmelzen von Krystallen und die Wärmeausdehnung der Krystalle und ihrer Schmelzen (Zeitschr. f. phys. Chemie 1912, 78, 385—425).

Für eine große Anzahl organischer Stoffe wurde die Volumenänderung beim Schmelzen genauer zu bestimmen versucht und ebenso deren Ausdehnung im krystallisierten und geschmolzenen Zustande. Weitere Versuche, Beziehungen der ermittelten Zahlen zu anderen Größen, insbesondere zu Molekulargewicht und Schmelztemperatur, festzustellen, lieferten keinerlei Gesetzmäßigkeiten.

Zur Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen hat man zweierlei Methoden, eine direkte und eine indirekte; beide kamen zur Anwendung. Beim letzteren Verfahren ermittelt man für verschiedene Temperaturen das spezifische Gewicht des krystallisierten und geschmolzenen Stoffes und leitet daraus die Volumenisobare für beide Zustände ab. Die Differenz im Schmelzpunkt entspricht der Volumenänderung beim Schmelzen.

Der direkten Methode stehen insbesondere zwei Schwierigkeiten entgegen, nämlich die Bildung von Luftblasen in der krystallisierten Masse und der schädigende Einfluß von Beimengungen. Diese beiden Nachteile erschweren die Benützung eines Dilatometers. Sie konnten jedoch dadurch in der Hauptsache beseitigt werden, daß die Krystallisation in engen Glasröhren vorgenommen wurde.

Es wurde kurz vor dem Schmelzpunkt die Länge der krystallisierten Masse in einer solchen Röhre gemessen und dann gleich nach dem Schmelzen ebenso die Länge des Flüssigkeitsfadens.

Auf diesem Wege wurden die Werte  $\Delta v$ , d. h. die Volumenänderung in ccm pro 1 g beim Schmelzen ermittelt; die direkten und indirekten Beobach-

tungen werden durch  $\Delta v_k$  und  $\Delta v_q$  unterschieden.

Außerdem wurden noch folgende Ausdrücke ermittelt:  $\Delta v.M$  (M= Molekulargewicht), d. h. die molekulare Volumenänderung beim Schmelzen;  $\frac{\Delta v.M}{To}$ , d. h. der Quotient aus molekularer Volumenänderung und absoluter Schmelztemperatur und ferner  $\frac{\Delta v}{To}$ , ohne daß jedoch sich irgend eine Gesetzmäßigkeit ergab.

31. R. Marc (in Jena): Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen. VI. Mitteilung (Zeitschr. f. phys. Chemie 1912, 79, 71-96).

Verf. leitete aus früheren Versuchen an verschiedenen Salzlösungen das Ergebnis ab, daß bei einer großen Zahl von Stoffen der Krystallisationsvorgang im Vergleich zum Auflösungsvorgang als eine langsam verlaufende Reaktion anzusehen ist. Ähnliche Versuche werden nun für andere Stoffe angestellt, d. h. es wird die Geschwindigkeit der Aufhebung einer Untersättigung (Auflösungsvorgang), bzw. einer Übersättigung (Krystallisationsvorgang) gemessen. Für Kalisalpeter z. B. erwiesen sich diese beiden Geschwindigkeiten als ungefähr gleich groß, woraus gefolgert wird, daß Krystallisation und Auflösung gleich rasch erfolgen. Zusatz eines Farbstoffes (Patentblau) verändert das Bild etwas. Die Untersättigung wird hierbei auch schließlich ganz aufgehoben, während die Übersättigung bei 0,4 g pro 100 ccm bestehen bleibt. Es wird dies in dem Sinne gedeutet, daß der Auflösungsvorgang durch den Farbstoffzusatz nicht meßbar beeinflußt wird, während dagegen die Krystallisation durch einen solchen schließlich zum Stillstand gebracht wird.

Eine ähnliche Übereinstimmung zwischen Auflösungs- und Abscheidungsgeschwindigkeit zeigten auch reine Lösungen von Oxalsäure; eine starke Verlangsamung der Abscheidung wird auch hier durch Farbstoffzusatz verursacht.

Durch weitere Steigerung der Rührgeschwindigkeit wird die Geschwindigkeit der Auflösung und Abscheidung nicht mehr nennenswert beeinflußt. Daraus wird gefolgert, daß die Dicke der ungerührten Schicht einen endlichen Wert besitzt, nämlich schließlich gleich der adsorbierten Schicht wird; der Verlauf hängt also schließlich nur noch von der Geschwindigkeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes ab.

Schließlich entsteht noch mit Rücksicht auf die verschiedenartige Beeinflussung durch Farbstoffzusatz die Frage, ob Auflösung und Krystallisation ihrem Wesen nach verschiedene Vorgänge sind. Hierfür läßt sich wahrscheinlich machen, daß die starke Verlangsamung der Krystallisation wohl durch eine Veränderung der adsorbierten Schichtdicke zu erklären ist, was mit der langsamen Diffusion des adsorbierbaren Farbstoffes in den Krystall im Zusammenhang steht.

Ref.: B. Goßner.

32. H. Freundlich und E. Posnjak (in Leipzig): Die Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit als Adsorptionserscheinung (Zeitschr. f. phys. Chemie 4942, 79, 468—476).

Die mitgeteilten Versuche beziehen sich ausschließlich auf die Adsorption durch einen amorphen Stoff, nämlich Blutkohle. Für diese wurde ermittelt, daß durch sie eine Anzahl organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln mit äquimolekularer Konzentration nahezu gleich stark adsorbiert werden. Analoges soll nun für die Adsorption durch Krystallflächen gelten. Diese Übertragung des Ergebnisses auf Krystalle soll nun eine Stütze für die Annahme sein, daß die Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch Fremdstoffe auf einer Adsorption an der Grenzfläche der Krystalle beruht, weil nach früheren Untersuchungen Zusatz von Stoffen in äquimolekularen Mengen diese Geschwindigkeit in vielen Fällen um nahezu gleich viel erniedrigt.

33. R. Sahmen (in Dorpat): Über ternäre Mischkrystalle (Zeitschr. f. phys. Chemie 1912, 79, 421—455).

In der Abhandlung werden die Temperaturkonzentrationsdiagramme einiger Typen von Dreistoffsystemen mit Mischungslücken in krystallisiertem Zustand abgeleitet. Das Koordinatensystem ist das früher von Schreinemakers für ähnliche Untersuchungen benutzte prismatische Diagramm mit gleichseitig-dreieckiger Basis. Die Zusammensetzung einer ternären Mischung ist durch einen Punkt in dieser Basis dargestellt; auf der Senkrechten in diesem Punkt wird das thermodynamische Potential dargestellt.

Die zahlreichen abgeleiteten speziellen Diagramme können in einem kurzen Auszug nicht wiedergegeben werden.

Ref.: B. Goßner.

34. H. R. Kruyt (in Utrecht): Das Gleichgewicht Fest-Flüssig-Gas in binären Mischkrystallsystemen (Zeitschr. f. phys. Chemie 1912, 79, 657—676).

Das System p-Dichlorbenzol — p-Dibrombenzol bildet nach früheren Versuchen von Küster eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen ohne Maximum und Minimum auf der Erstarrungskurve und außerdem besitzen die Mischungen einen genügend großen Dampfdruck zur Verfolgung der Änderungen in der Dampfphase, insbesondere zur Messung der Druckgröße. Verf. beabsichtigte daher, mit Hilfe dieses Stoffpaares den Gang der Dreiphasenkurve in einem System von der obigen Charakterisierung zu verfolgen. In einem experimentellen Teil wurde die Erstarrungskurve durch die Bestimmung der Anfangsund Enderstarrungspunkte verschiedener Gemische neu ermittelt; dann wurde aber auch die Zusammensetzung und der Druck der Dampfphase von Gemischen bestimmt. Das Ergebnis findet dann die übliche graphische Darstellung, modifiziert durch die Mitberücksichtigung der Dampfphase. Darnach weist die Dreiphasenkurve in unserm System ein Maximum des Druckes auf (etwa 12,4 mm Hg bei 76 $^{\circ}$  und 75 Mol. - % p- $C_6H_4Br_2$  im Gemisch).

Ref.: B. Goßner.

35. Kirschner (in Kopenhagen): Über die Dimorphie der Ölsäure (Zeitschr. f. phys. Chemie 1912, 79, 759—761).

Bei der Krystallisation von unterkühlter Ölsäure wurde eine Modifikation mit höherem Schmelzpunkt als dem gewöhnlichen erhalten. Die Säure gilt darnach als dimorph und zwar sollen die gewöhnlichen wasserhellen Krystalle die Form mit dem niedrigeren Schmelzpunkt darstellen. Auch über dieser Temperatur konnte durch Impfen mit der neuen Modifikation die Ölsäure zur Krystallisation in der neuen Form gebracht werden.

36. E. Jänecke (in Hannover): Über reziproke Salzpaare II. Das Salzpaar  $K_2Cl_2-MgSO_4$ ,  $MgCl_2-K_2SO_4$  (Zeitschr. f. phys. Chemie 1912, 80, 1—12).

Es wurde die Erstarrung von Gemischen des genannten Salzpaares ermittelt und diagrammatisch aufgenommen. Von unserem Standpunkt aus ist von Interesse, daß sich unter den Erstarrungsprodukten die Stoffe  $(SO_4)_3 Mg_2 K_2$  (Langbeinit),  $MgCl_2$ . KCl und KCl.  $MgSO_4$  befinden. Ref.: B. Goßner.

37. F. Teltscher (in München): Über einen Zusammenhang zwischen Molekularvolumen und Struktur (räumliche Anordnung der Atome im Molekül) fester chemischer Verbindungen (Zeitschr. f. phys. Chemie 1912, 80, 319—337).

Die Abhandlung enthält Spekulationen über die Berechnung des Molekularvolumens fester Stoffe aus den Anteilen einzelner Elemente. Die Darlegung bewegt sich ungefähr in folgendem: Wir sollen zur Annahme berechtigt sein, daß in vielen Fällen hauptsächlich ein Bestandteil gegenüber den anderen sich als volumenbestimmend erweist; so soll insbesondere das Molekularvolumen der zwei- und höherwertigen Chloride der Metalle von diesem Bestandteil selbst nahezu unabhängig sein, so daß also darin nur das Chlor volumbestimmend erscheint. Wir könnten also, wenn wir gewisse Werte (p und R, siehe unten) für das Chlor ermittelt haben, daraus das Molekularvolumen berechnen.

Des weiteren wird nun die Vorstellung begründet, daß die Teilchen (schwingende Atome des Stoffes) auf einer Geraden einen bestimmten Abstand p zu wahren bestrebt sind. Bei einer einatomigen Schwingung ist dies zugleich der Abstand der Molekülmittelpunkte. Bei zweiwertigen Chloriden liegt jedoch eine zweiatomige Schwingung vor; p ist der Abstand zweier nächster Atome, R der Wirkungsradius (chemischer Radius) eines Atomes; der Abstand zweier Molekülmittelpunkte wird p+2R. Bei dreiatomigen Schwingungen (dreiwertige Chloride) ist nach dem Verfasser eine zweifache Anordnung der Moleküle möglich; die Abstände zweier Molekülmittelpunkte werden dabei p+3,44R, bzw. p+2,46R. Bei vierwertigen Chloriden ergibt sich der Abstand p+4R.

Die Molekularvolumina sind nun den dritten Potenzen der Abstände der Molekülmittelpunkte proportional. Bei der praktischen Prüfung wird jedoch allerdings schließlich direkt eine Volumgleichung Mol.-Vol.  $= (p + kR)^3$  aufgestellt. Die Anwendung erfolgt in erster Linie auf Metallchloride, in welchen nur das Chlor nach Obigem als volumbestimmend zu berücksichtigen sein soll. Es wird für die zweiwertigen Chloride 48, für die vierwertigen 110 als Mittelwert des Molekularvolumens angenommen 1); dieses liefert zwei Gleichungen

$$48 = (p_{Cl} + 2R_{Cl})^3$$
 und  $110 = (p_{Cl} + 2R_{Cl})^3$ .

Daraus kann man allerdings  $p_{Cl}$  und  $R_{Cl}$  ermitteln; mit diesen Werten soll man dann z. B. das Molekularvolumen dreiwertiger Chloride mit Hilfe der zugehörigen Gleichung berechnen können.

Ref.: B. Goßner.

<sup>4)</sup> Eine solche Annahme ist unzulässig, da bekanntlich bei einer großen Zahl von Stoffen das Molekularvolumen sehr genau bekannt ist, ohne daß jedoch an eine Identität bei analoger Zusammensetzung im entferntesten zu denken wäre.

38. H. Bolte (in Halle): Untersuchung über die Dissoziation einiger krystallwasserhaltiger Salze (Zeitschr. f. phys. Chemie 4912, 80, 338-360).

Von den untersuchten Salzen wiesen Kainit und Carnallit bei 32° keinen nennenswerten Druck und insbesondere von 30°—70° keine Konstanz der Dissoziationsspannung auf.

Ref.: B. Goßner.

39. G. Tammann (in Göttingen): Über die Änderung der Eigenschaften der Metalle durch ihre Bearbeitung (Zeitschr. f. phys. Chemie 1912, 80, 687—700).

Für eine Anzahl von Metallen und Legierungen wurde die Verfestigung durch Bearbeitung (Schmieden, Walzen) und die damit verbundene Änderung einzelner Eigenschaften verfolgt. Von vektoriellen Eigenschaften erleidet insbesondere die Elastizität eine Änderung, während diese für andere Erscheinungen (Härte, elektrische Leitfähigkeit) gering ist. Die skalaren Eigenschaften werden nicht nennenswert geändert.

In krystallographischer Hinsicht ist hier von Interesse, daß als Ursache der Änderungen eine Zerteilung durch Gleitung dargetan wird; bei der Bearbeitung der Metalle werden die Krystallite durch Gleitflächen in Elementarkrystalle zerlegt und es kann dazu noch eine bestimmte Orientierung der Lamellen treten.

Zur Begründung dieser Erklärung seien einige Beobachtungen angeführt. Auf einem Goldwürfel machte sich die Wirkung des Druckes (von 54 kg/qcm an) in der Form von Gleitlinien auf der Schliffsläche äußerlich kenntlich. Durch Erhitzen kann das so behandelte Gold wieder rekrystallisiert werden; die Rekrystallisationstemperatur liegt bei 750°—800°.

Ähnlich wurden Gleitlinien an Würfeln von Kupfer und Silber festgestellt, welche aus größeren Stücken herausgeschnitten waren. Weitere Versuche beziehen sich auf Legierungen und auf Mischkrystalle von Kupfer-Mangan mit ihrer lückenlosen Mischungsreihe; letztere zeigten ähnlich dem Kupfer bei Steigerung des Druckes mehrere Systeme von Gleitlinien, so daß deutliche Polyëderkanten auftraten.

Ref.: B. Goßner.

40. W. Richarz (in Breslau): Krystallform von Tryptophol (Ber. d. d. chem. Ges. 1912, 45, 885).

Tryptophol oder  $\beta$ -Indolyläthylalkohol =  $C_6H_4$ .  $N\dot{H_2}C_2$ .  $CH_2$ .  $CH_2$ . OH wurde von F. Ehrlich als Produkt der Vergährung von Tryptophan erhalten. Schmelzpunkt 59°.

Monoklin.  $a:b=4,8209:4; \beta=108^{\circ}9'.$ 

Große tafelige Krystalle der Kombination  $e\{001\}$ ,  $m\{110\}$  aus Äther-Petroläthergemisch.

Beobachtet:

$$m: m = (110): (\overline{1}10) = *60^{\circ} 3'$$
  
 $m: e = (110): (001) = *81 17$ 

Farblos. Doppelbrechung positiv. Ebene der optischen Axen ist b {010}; durch (001) eine optische Axe nach vorn geneigt sichtbar; in Cedernöl erscheint von den beiden sichtbaren Axen die eine ungefähr senkrecht zu {001}. Scheinbarer Axenwinkel, in Öl gemessen,  $56^{\circ}27'(Li)$ ,  $57^{\circ}53'(Na)$  und  $59^{\circ}1'(Tl)$ .

Ref.: B. Goßner.

626 Auszüge,

41. S. Riedel (in Breslau): Krystallographische Untersuchung organischer Stoffe. Aus H. Biltz: Alloxananhydrid und seine Methylderivate (Ber. d. d. chem. Ges. 1912, 45, 3659—3675).

Alloxananhydrid =  $C_4O_4N_2H_2$ . (l. c. S. 3665.)

Schmelzpunkt 256° (unter Zersetzung).

Rhombisch. a:b:c=0.9974:1:1.6841.

Kleine Täfelchen der Kombination  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$  mit ganz schmalen Flächen der Formen  $o\{111\}$ ,  $x\{112\}$ ,  $y\{113\}$ .

$c:q = (001):(011) = 59^{\circ}18'$ 59°10	et:
$o:o = (111):(1\overline{1}1) = -$ *81 16	
$o: o = (111): (11\overline{1}) = -$ *45 30	
o: q = (111): (011) = 40 46	
$o: \bar{x} = (111): (112) = 17.15$	
x:y = (112):(113) = 11 31	
$x: x = (112): (1\overline{12}) = 65 \ 30$	
$y:y=(113):(1\overline{1}3)=52$ 8 -	
$x:q=(112):(011)=37\ 50$	
$y:q=(113):(011)=38\ 58$	

In frischem Zustand von gelber Farbe werden die Krystalle bald rötlich oder auch mehr weißlich.

Monomethylalloxananhydrid =  $C_4O_4N_2H(CH_3)$ . (l. c. S. 3666.)

Rhombisch.

a:b=0.6766:1.

Gelbe tafelige Krystalle mit den Formen  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ .

Beobachtet:

$$m:b = (110):(010) = *55^{\circ}55'.$$

Dimethylalloxananhydrid =  $C_4O_4N_2(CH_3)_2$ .

Schmelzpunkt 2520-2550 (unter Zersetzung).

Rhombisch. a:b = 0,6847:1.

Gelbe Tafeln der Kombination  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$  und  $b\{010\}$ .

Beobachtet:

$$m: m = (110): (1\overline{1}0) = *68^{\circ}48'.$$

Ref.: B. Goßner.

42. Dalström (in Stockholm): Krystallform der inaktiven Kolophonsäure  $C_{20}H_{20}O_2$  (Journ. f. prakt. Chemie 1912, 85, 555).

Rhombisch. a:b = 0,4770:1.

Die kurzsäuligen Krystalle sind eine Kombination von  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$  und  $m\{110\}$ .

Beobachtet:

$$m:b = (110):(010) = *64°35'.$$

Ref.: B. Goßner.

Auszüge: 627

43. A. F. Hallimond (in Cambridge): Krystallform von Kalium-Nickel-thiooxalat K<sub>2</sub>(COS)<sub>4</sub>Ni (Journ. of the Chem. Soc. London 1912, 101, 64).

Dargestellt von Ch. St. Robinson und H. O. Jones, welche das Salz in zwei Modifikationen erhielten. Nadelige Krystalle der  $\beta$ -Modifikation entstehen bei niedrigerer Temperatur, etwa von 10° an; oberhalb 20° etwa lieferte die wässerige Lösung oktaëderähnliche Krystalle der  $\alpha$ -Modifikation. Auch wurde bei etwa 20° in Gegenwart des Lösungsmittels eine langsame Umwandlung der nadeligen Krystalle in die  $\alpha$ -Modifikation beobachtet.

α-Modifikation. Spez. Gewicht 2,132

Monoklin-prismatisch.

$$a:b:c=1,7637:1:2,8664;\ \beta=109^{\circ}4'.$$

Krystalle der Kombination  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\overline{1}\}$  von pyramidenartigem Habitus; ganz untergeordnet  $a\{100\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$\dot{o}:\omega=(444):(\overline{4}44)$	= -	*58°35′
$o: \omega = (111): (11\overline{1})$		*34 44
$\omega:\omega=(\overline{1}11):(\overline{1}1\overline{1})$	= -	*61 191
a:o = (100):(111)	$= 55^{\circ} 46\frac{1}{2}'$	55 52
$o:o = (111): (\overline{1}1\overline{1})$	= 77 21	77 115

Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$  vollkommen, nach  $b\{010\}$  unvollkommen.

Die Auslöschungsrichtung auf  $(0 \cdot 1 \cdot 0)$  scheint annähernd parallel der c-Axe zu liegen.

Sehr stark pleochroitisch. Tiefrot (Schwingungen senkrecht (100)) — blaßbraun (Schwingungen senkrecht (010)) — lichtundurchlässig (Schwingungen parallel der c-Axe).

Der Schwingungsrichtung senkrecht  $a\{100\}$  entspricht der ungefähre Brechungsindex 1,54. Ref.: B. Goßner.

44. G. Jerusalem (in Cambridge): Morphotropische Beziehungen zwischen racemischen Verbindungen und deren optisch-aktiven Komponenten (Journ. of the Chem. Soc. London 1912, 101, 1268—1275).

Folgende Stoffe wurden krystallographisch untersucht:

d, l-Camphersäureanhydrid = 
$$C_8H_{14} < \frac{CO}{CO} > 0$$
.

Monoklin.  $a:b:c=0.5493:4:0.2799; \beta=91^{\circ}38'$ .

Aus Alkohol und Äthylacetat prismatische Krystalle der Kombination  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $e\{10\overline{1}\}$  mit untergeordnetem  $x\{121\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
m:b = (110):(0	)(0) = -	*61°13½'
$m:\varrho=(110):(1$		*67 403
$\varrho : a = (10\overline{1}) : (1$	$(00) = 64^{\circ}19'$	64 44
x:b = (121):(0	(10) = -	*63 451
x: m = (121): (1	(10) = 54   9	54 14
$x : \varrho = (121) : (\bar{1}$	$01) = 58 \cdot 10\frac{1}{2}$	$58 \ 3\frac{2}{3}$

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

$$d$$
-Camphersäureimid =  $C_8H_{14} < CO > NH$ .

Monoklin.  $a:b:c=4,0054:4:0,7297; \beta=92°5'.$ 

Aus Alkohol kleine prismatische Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\varrho\{10\overline{1}\}$ ,  $\xi\{12\overline{1}\}$ .

			Berechnet:	Beobachtet:
m:a	= (	110):(100) ==		*450 73
		$10\overline{1}$ ): $(100) =$		*55 231
r:a	=	101): (100) ==	52°39½'	*52 483
\$: 0	v = 0	$12\overline{1}):(100) =$	68 41 1	$68 \ 42\frac{1}{3}$
ξ: 0	= (	121):(101) ==		*50 133
$\xi:n$	i = (	127):(110) ==	36 47	36 48

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

# d, l-Camphersäureimid.

. Kleine prismatische Krystalle, welche sich geometrisch nicht von denen des d-Imides unterscheiden ließen. Die Substanz ist darum wahrscheinlich pseudoracemisch.

$$d$$
-Camphersäurebenzylimid =  $C_8H_{14} < \stackrel{CO}{CO} > N.CH_2.C_6H_5$ .

Tetragonal.

$$a:c=1:2,3207.$$

Dargestellt von Evans. Schmelzpunkt  $60^{\circ}$ — $62^{\circ}$ . Kleine farblose Krystalle der Kombination  $r\{101\}$  und  $c\{001\}$  mit untergeordnetem  $x\{221\}$  aus Äthylacetat.

Berechnet: Beobachtet: 
$$r:c=(104):(004)=-$$
 \*66° 44 $\frac{1}{3}$ '  $r:r=(104):(014)=80°59\frac{1}{2}$  80 59  $x:c=(224):(004)=73$  5 $\frac{1}{3}$  73 5  $x:r=(224):(104)=42$  34 42 33

Spaltbarkeit nach  $r\{104\}$  vollkommen.

d-Camphersäure-p-nitrobenzylimid =  $C_8H_{14} < \stackrel{CO}{c_O} > N$ .  $CH_2$ .  $C_6H_4$ .  $NO_2$ .

, Monoklin-sphenoidisch.

$$a:b:c=5.0148:1:3.5525;\ \beta=95^{\circ}26'.$$

Schmelzpunkt 433°. Aus Alkohol farblose Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\varrho\{10\overline{1}\}$ ,  $\eta\{31\overline{1}\}^1$ , wozu noch schmal  $o\{111\}^1$ ) tritt.

Berechne	et: Beobachtet:
$a: \varrho = (100): (10\overline{1}) = -$	*58°24'
$a: \eta = (100): (31\overline{1}) = -$	*61 41 2)
$a:o = (100):(111) = 77^{\circ}40$	
$\varrho : \eta = (10\overline{1}) : (31\overline{1}) = -$	*62 $53\frac{1}{2}^{2}$
r: o = (101): (111) = 70 7	$70  ext{ } 4\frac{1}{2}$

<sup>1)</sup> Der sphenoidische Charakter dieser Formen ist aus den Angaben nicht deutlich zu ersehen; doch scheint neben  $\eta\{31\overline{1}\}$  immer noch  $\eta'\{3\overline{1}\overline{1}\}$  vorhanden zu sein; für o finden wir die Bemerkung, daß immer nur Flächen am einen Ende der b-Axe auftreten.

<sup>2)</sup> Diese beiden Winkel sind im Original vertauscht.

					Berechnet:	Beobachtet:
Q	0	0		$(\bar{1}04):(444)$	$=83^{\circ}29\frac{2}{3}'$	83° 231'
Ó	9	η	=	$(414):(\overline{3}44)$	44 151	41 14
η		η	=	$(\overline{3}44):(34\overline{4})$	65 11	65 15

Im vergleichenden Teil werden wieder vielfach Multiplikationen im Axenverhältnis erforderlich, um gewisse Ähnlichkeiten zu erhalten; auf deren Unzulässigkeit ist wiederholt von den verschiedensten Seiten hingewiesen worden.

Ref.: B. Goßner.

45. W. H. Glover und Th. M. Lowry (in London): Studien über dynamische Isomerie XIII. Camphercarbonsäureamid und Camphercarbonsäurepiperidid. Ein Beitrag zur Hypothese von Barlow und Pope (Journ. of the Chem. Soc. London 1912, 101, 1902—1912).

Camphercarbons 
$$= C_8 H_{14} < CO.NH_2 \atop CO$$
 (l. c. 1908).

Schmelzpunkt 120° etwa.

Monoklin.  $a:b:c=1,4736:4:1,7683; \beta=118^{\circ}58'$ .

Prismatische Krystalle der Kombination  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$  und  $\varrho\{10\overline{1}\}$  aus Äthylacetat.

Berechnet: Beobachtet: 
$$m: m = (110): (\overline{1}10) = -$$
 \*75° 35'   
 $m: c = (110): (001) = -$  \*72 44   
 $\varrho: c = (\overline{1}01): (001) = -$  \*68 15   
 $\varrho: m = (10\overline{1}): (110) = 67° 10'$  67 15

Camphercarbonsäurepiperidid =  $C_8H_{14} < {}_{CO}^{CH.CO.NC_5H_{10}}$  (l. c. 1909).

Schmelzpunkt 104°.

Rhombisch-bisphenoidisch.

$$a:b:c = 1,5032:1:2,4320.$$

Aus Äthylacetat Krystalle mit den Formen  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$  und dem rechten Bisphenoid  $o\{111\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
o:b = (111):(010)	<del>-</del>	*72° 46'
o: q = (111): (011)	$= 54^{\circ} 6'$	54 7
$o: q' = (111): (0\bar{1}1)$	== 74 22	74 20
$q: \tilde{b} := (011): (010)$	= -	*58 42

Ref.: B. Goßner.

46. T. V. Barker (in Oxford): Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen (Aus H. Müller: Inosit und einige seiner Isomeren, Journ. of the Chem. Soc. London 1912, 101, 2383—2410).

Identisch mit Querzinit und Cocosit. Schmelzpunkt 348,5°. Spez. Gewicht 1,659.

Monoklin 1).  $a:b:c=4,7942:1:0,7656; \beta=117012'.$ 

Kurzprismatische Krystalle der Kombination  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\omega\{11\overline{4}\}$ . Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ .

 $\alpha$ -Inositchlorhydrinpentaacetat  $= C_6H_6Cl(O_2C, CH_3)_5$  (l. c. 2395).

Schmelzpunkt 246°-247°. Spez. Gewicht 1,370.

Monoklin sphenoidisch (?).

$$a:b:c=0.7499:1:0.4413; \beta=108^{\circ}31'.$$

Aus Alkohol tafelige Krystalle der Kombination  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\{127\}$ ; die Flächenbeschaffenheit war nicht sehr gut.

Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  sehr vollkommen.

Die Auslöschungsrichtung auf {040} bildet 27° mit der c-Axe.

β-Inositchlorhydrinpentaacetat (l. c. 2396).

Schmelzpunkt 109°-110°. Spez. Gewicht 1,350.

Triklin.

$$a:b:c=0.5451:1:x;$$
  
 $\alpha=95^{\circ}49'; \quad \beta=98^{\circ}.36'; \quad \gamma=85^{\circ}.39'.$ 

Prismatische Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ . Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  vollkommen.

Durch  $b\{010\}$  ist eine optische Axe sichtbar. Die Auslöschungsrichtung auf b bildet  $38^{\circ}$ , jene auf  $a\{100\}$  29  $^{\circ}$  mit der c-Axe.

Isoinosit = 
$$C_6H_{12}O_6$$
 (l. c. 2401).

Schmelzpunkt 246°—250° (unter Zersetzung). Spez. Gewicht 1,684.

Monoklin.  $a:b:c=1,2390:1:1,0500; \beta=92^{\circ}33'.$ 

Die Krystalle zeigen herrschend  $a\{100\}$ , daneben  $m\{110\}$  und  $a\{111\}$ . Fast immer Zwillinge nach  $a\{100\}$ .

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen ist  $b\{010\}$ ; die 4. Mittellinie halbiert annähernd einen Winkel der a- und c-Axe. Doppelbrechung stark.

Isoinosithexaacetat =  $C_6H_6(O.CO.CH_3)_6$  (l. c. 2402).

Schmelzpunkt 112°. Spez. Gewicht 1,266.

Triklin.

$$a:b:c=1,3705:1:0,7537;$$
  
 $\alpha=111^{\circ}52'; \quad \beta=87^{\circ}4'; \quad \gamma=112^{\circ}3'.$ 

Prismatische Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ , an den Enden mit  $c\{001\}$ ,  $o'\{1\overline{1}1\}$ ,  $k\{0\overline{1}1\}$  aus 80 %igem Alkohol.

Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  und  $k\{0\overline{1}1\}$  unvollkommen.

Doppelbrechung mittelkräftig. Durch  $b\{010\}$  eine optische Axe sichtbar; die Auslöschungsrichtung auf  $b\{010\}$  ist unter 19°, jene auf  $a\{100\}$  unter 29° geneigt gegen die c-Axe.

Ref.: B. Goßner.

<sup>4)</sup> Die Messungen erfolgten mit dem zweikreisigen Goniometer und es sind nur die Positionswinkel  $\varphi$  und  $\varrho$ , keine zonalen Winkel mitgeteilt, weshalb hier auf die Angabe der üblichen Winkeltabelle verzichtet werden muß. Der Ref.

47. Th. V. Barker (in Oxford): Chemisch-krystallographische Studien. Koordination, Isomorphie und Valenz (Journ. of the Chem. Soc. London 1912, 101, 2484-2502).

Folgende isomorphe Gruppen werden als ungewöhnlich zusammengestellt:

1.  $CuTiF_6$ .  $4H_2O - CuNbOF_5$ .  $4H_2O - CuWO_2F_4$ .  $4H_2O$ ; dazu gehören auch analoge Zn-Salze mit 6 Mol.  $H_2O$  und K-Salze mit  $H_2O$ .

2.  $K_3HSnF_8-K_3HNbOF_7$ .

3.  $K_2 SnCl_4 \cdot 2H_2O - K_2 FeCl_5 \cdot H_2O$ .

4.  $MnCl_2$ .  $4H_2O$ — $BeNa_2F_4$ .

5.  $YPO_4$  (Xenotim) —  $Zr\tilde{S}iO_4$  (Zirkon) —  $SnSnO_4$  ( $SnO_2$ , Zinnerz). 6.  $KJO_4$  —  $CaWO_4$  —  $KOsO_3N$  —  $KRuO_4$ .

7.  $KClO_4$ — $BaSO_4$ — $KBF_4$ . 8.  $K_2SO_4$ — $K_2BeF_4$ — $(NMe_4)_2HgCl_4$ .

9.  $(NH_4)_2 SeO_4 - Cs_2 HgJ_4$ .

10.  $NaNO_3$ — $CaCO_3$ .

Ähnliche Fälle dürften noch bei manchen Mineralien zu finden sein, so z. B. die Isomorphie von Albit-Anorthit.

Bei den gewöhnlichen Typen der Isomorphie ist die chemische Struktur der einzelnen Glieder übereinstimmend, nicht so bei den aufgezählten ungewöhnlichen Fällen. Bei den letzteren zeigen vielmehr die üblichen, auf der Wertigkeit berubenden Konstitutionsformeln diese Übereinstimmung nicht.

Deswegen darf jedoch die Isomorphie nicht als vollständig unabhängig von der chemischen Struktur gelten. Die Beziehung kann bis zu einem gewissen Grade wieder hergestellt werden, wenn man auf die Struktur solcher Stoffe die Werner'sche Koordinationstheorie anwendet. Verf. stellt beispielsweise folgende Konstitutionsformeln für einige der obigen Fälle auf:

1. 
$$\left[Nb_{F_{5}}^{O}\right]Cu + 4H_{2}O$$
,  $\left[W_{F_{4}}^{O_{2}}\right]Cu + 4H_{2}O$ .  
2.  $\left[ONb_{FH}^{(FK)_{3}}\right]F_{2}$ ,  $\left[Sn_{FH}^{(FK)_{8}}\right]F_{2}$ .  
3.  $\left[Sn_{2H_{2}O}^{Cl_{4}}\right]K_{2}$ ,  $\left[Fe_{H_{2}O}^{Cl_{5}}\right]K_{2}$ .

Der vorwiegende geometrische Charakter dieser Valenztheorie ermöglicht also die Aufstellung ähnlicher Strukturtypen bei isomorphen Stoffen, deren Konstitution nach der älteren Formeldarstellung keine Analogien aufweisen würde. Dabei scheint die Stabilität der Krystallstruktur in erster Linie durch das Atomgewicht des Zentralatoms bedingt zu sein; so sind z. B. in Gruppe 6 Jod und Wolfram Elemente mit hohem Atomgewicht, in Gruppe 7 dagegen Chlor und Schwefel solche mit kleinerem Atomgewicht. Diese Atome sind aber in der Konstitution als eine Art Zentralatom dominierend.

Auch in ihrer Beziehung zu den mechanischen Theorien der Krystallstruktur werden diese Konstitutionsfragen erörtert. In der letzten Zeit wurden hauptsächlich zwei solche Theorien aufgestellt. Beiden Theorien liegt die Annahme zugrunde, daß der Raum im Krystallbau mit kugeligen Wirkungsbereichen angefüllt .ist. Nach Sollas sind die Volumina der Kugeleinheiten proportional dem Atomvolumen. Als Einwand muß die lose Packung gelten, die sich für gewisse Stoffe ergibt und bei der schließlich unter Umständen der eigentliche

Raum der Atome relativ gering wird. Nach Barlow und Pope dagegen sind die Volumina der Kugelbereiche angenähert proportional der Wertigkeit des Elementes, während das Atomvolumen selbst vollständig unberücksichtigt bleibt. Diese Vernachlässigung hat jedoch ebenfalls ihre Bedenken, wenn man z. B. die Molekularvolumina von KJ und  $NH_4J$ , 53,06 und 59,62, betrachtet; das Jodvolumen im ersteren müßte 26,53, im letzteren 7,45 sein, eine Verschiedenheit, die als unwahrscheinlich erscheint. Verf. versucht demgegenüber allgemeiner die Veränderlichkeit des Valenzvolumens darzutun, hauptsächlich an Beispielen vom Typus  $KClO_4$ — $KBF_4$ .

48. F. M. Jaeger (in Leyden): Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen (Aus P. S. Montagne und J. Moll van Chavante: Über die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd auf die Ketone, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas et de la Belgique. 1912, 81, 298—349).

Acet-p-Bromanilid =  $C_6H_4Br.NH(C_2H_3O)$  (l. c. 318).

Schmelzpunkt 467°.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c=1,5551:1:0,7183; \beta=117^{\circ}16'.$$

In der Richtung der b-Axe verlängerte prismatische Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ , an den Enden mit  $m\{110\}$ ,  $n\{210\}$ ; untergeordnet finden sich  $s\{201\}$ ,  $q\{011\}$  und  $l\{120\}$ .

Beobachtet:
*62° 44'
*65 7
54 9
*34 39
16 6
32 59
$78   8\frac{1}{2}$
90 44

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen ist anscheinend  $b\{010\}$ , durch  $a\{100\}$  eine Axe sichtbar. Geneigte Dispersion sehr stark;  $\rho < v$ .

2. 4.-Dibromacetanilid =  $C_6H_3Br_2.NH(C_2H_3O)$  (l. c. 320).

Schmelzpunkt 145°.

Monoklin-prismatisch.

$$a:b:c=0.6880:1:0.8127; \beta=103^{\circ}1\frac{1}{2}$$
.

Aus Chloroform prismatische Krystalle der Kombination  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ , am Ende mit  $q\{011\}$ ; sehr klein  $\omega\{117\}$ .

Bei	rechnet:	Beobachtet:		
$m: \alpha = (110): (100) =$		*33°	50'	
$q: q = (011): (0\overline{1}1) =$		*76	45	
$m:q = (\bar{1}10):(011) =$	-	*78	31	
$a:\omega = (100):(11\overline{1}) = 5$	2° 43′	<b>52</b>	48	
a:q=(100):(011)=7	9 491	79	34	

Spaltbarkeit wahrscheinlich nach  $a\{100\}$ .

Ebene der optischen Axen ist  $b\{010\}$ ; durch  $a\{100\}$  eine optische Axe sichtbar.

2. 4.-Dibromanilin = 
$$C_6H_3Br_2.NH_2$$
 (l. c. 324).

Schmelzpunkt 80°.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c=0,7234:1:0,3660.$$

Aus Chloroform prismatische Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $q\{011\}$ .

					В	erec	chnet:	Beo	bac	hte	t:
m		a		(440): (400)			-	*3	5°	53′	
				(120): (010)				3	4	46	
q		q	=	$(011):(0\overline{1}1)$		-	_	*4	0	12	
q	•	m		(011):(110)	=	78	23	7	8	24	

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Gleitung findet wahrscheinlich nach  $q\{014\}$  statt.

Ebene der optischen Axen ist  $c\{001\}$ .

**2.** 4.-Dibrombenzophenon =  $Br_2C_6H_3$ .  $CO.C_6H_5$  (l. c. 330).

Schmelzpunkt 55°.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a:b:c=0,7168:1:0,2945.$$

Krystalle aus Alkohol; es sind entweder dicke Prismen mit sehr großem, aber unebenem  $a\{100\}$ , dann mit  $b\{010\}$  und schmalem  $m\{110\}$ , am Ende mit  $q\{011\}$  oder die Krystalle sind in der Richtung der a-Axe verlängert, wobei b herrschend ist, während q und m schmäler auftreten.

Berechnet: Beobachtet: 
$$m:b = (110):(010) = q:q = (011):(0\overline{1}1) = -$$
\*54°22'
\*32 49\frac{1}{2}

Eine deutliche Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.

Ebene der optischen Axen ist  $c\{001\}$ ; sehr starke Dispersion;  $\varrho > v$  (um die b-Axe),

**2.** 6.-Dibrombenzamid =  $Br_2C_6H_3$ . CO.  $NH_2$  (l. c. 335).

Schmelzpunkt 2082°.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a:b:c=0,9821:1:x.$$

Kurze Prismen der Kombination  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ .

Berechnet: Beobachtet:

$$m: a = (110): (100) = -$$
\*44°29'

Spaltbarkeit nach c{001} gut.

2-Nitrobenzophenon =  $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_5$  (l. c. 340).

Monoklin-prismatisch.

$$a:b:c=0.8961:1:0.4706$$
;  $\beta=92^{\circ}17\frac{1}{2}$ .

Aus Eisessig in der Richtung der a-Axe verlängerte Prismen der Kombination  $q\{011\}$ ,  $b\{010\}$ , am Ende mit  $m\{110\}$ ; mehr untergeordnet findet sich  $x\{211\}$ .

Berechnet:	Beobachtet:
m:b = (110):(010) = -	*48° 91'
q:b = (011):(010) = -	*64 49
q: m = (011): (110) = -	*74 533
$m:q = (110):(01\overline{1}) = 75^{\circ} 6\frac{3}{4}'$	74 59
$x: b = (211): (010) = 72 21\frac{1}{2}$	72 21
$x:q = (211):(0\overline{1}1) = 61$	61 31
$x:m=(211):(110)=43\ 53$	43 563

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Die Auslöschungsrichtung auf  $m\{110\}$  bildet  $15^{\circ}$  mit c-Axe.

Ref.: B. Goßner.

49. Icole (in ?): Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Graphit und Kupfersulfür bei verschiedenen Temperaturen (Ann. de Chimie et de Physique. Paris 1912, 25, 137—144).

Die Bestimmung erfolgte nach einer 1892 von C. H. Lees beschriebenen Methode.

Für die Wärmeleitfähigkeit k von Graphit wurden folgende Werte bei verschiedenen Temperaturen t ermittelt:

t	k
79°	0,0310
1420	0,04262
261°	0,07832
375°	0,13004

Zwischen k und t besteht für Graphit folgende Beziehung:

$$k = 0.0384 - 9 \cdot 10^{-5}t + 93 \cdot 10^{-8}t^{2}$$

Für Schwefelkupfer ist die entsprechende Beziehung

$$k = 0,00106 + 43 \cdot 10^{-7}t.$$

Die Temperaturkurve der Wärmeleitfähigkeit verläuft in letzterem Falle annähernd geradlinig.

Ref.: B. Goßner.

50. H. C. Holtz (in?): Über einige bei der Analyse von Platinmineralien aus dem Ural beobachtete Anomalien (Ann. de Chimie et de Physique. Paris 1912, 27, 559—566).

Bei der Analyse von Platinmineralien nach dem etwas modifizierten Verfahren von Stas und Deville kommt man schließlich zu einem schwarzen Fällungsprodukt, dem sogenannten »Schwarz«. Bestandteile des in Salpetersäure löslichen Anteiles desselben sind Palladium und Kupfer, in der Form von Metall oder von Suboxyd. Bei künstlichen Gemengen der bekannten Bestandteile der Platinminerale ist die Summe der gefundenen Pd- und Cu-Menge immer gleich der in Lösung gegangenen Menge »Schwarz«. Beim »Schwarz« der natürlichen Mineralien erwies sich dagegen die gefundene Menge Cu+Pd immer kleiner als die in Salpetersäure gelöste Substanzmenge. Aus der Lösung selbst kann man nun noch das Palladium mit Quecksilbercyanid abscheiden; im Filtrat läßt sich

schließlich das Quecksilber verjagen. Wird nun der Glübrückstand mit HCl behandelt, so geht das CuO in Lösung, aber gleichzeitig bleibt noch ein schwarzer Rückstand. Fällt man andererseits nacheinander das Quecksilber als Metall und das Kupfer als CuCNS, dann liefert die gelbe Lösung bei der Reduktion mit Zink einen schwarzen Schaum, welcher nach der Trocknung beim Glühen im Wasserstoffstrom etwas an Gewicht verliert.

Aus diesen Beobachtungen wird auf die Anwesenheit eines weiteren, noch nicht näher bekannten Metalles geschlossen, welches vielleicht mit dem Canadium von French oder dem Amarillium von Courtis identisch ist.

Einige Eigenschaften des Metalles sind: Unlöslichkeit des Oxydes in allen Säuren, Löslichkeit des Oxydes in Natriumhydroxyd mit gelber Farbe; Löslichkeit des Metalles selbst in  $HNO_3$  und HCl, ferner im geschmolzenen  $HKSO_4$  mit rotbrauner Farbe, Nichtfällbarkeit der salzsauren Lösung mit  $NH_4Cl$ .

Ref.: B. Goßner.

51. A. Lacroix (in Paris): Über die Laven des tätigen Vulkans von Reunion (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 154, 251—257).

Die Laven sind basaltischer Art, doch lassen sich zwei Typen unterscheiden. Die eine Abart ist in mineralogischer Hinsicht dadurch charakterisiert, daß nur wenig Olivin vorhanden ist, während die zweite Abart einen hohen Prozentsatz an Olivin in größeren Krystallen aufweist. Bemerkenswert ist außerdem die Häufigkeit glasiger Formen mit Übergangsstufen in das krystalline Gestein.

Ref.: B. Goßner.

52. P. Pascal (in Lille): Thermische Analyse des Hexachloräthans und seiner binären Mischungen (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 154, 883—886).

Polymorphe Umwandlungen von  $C_2Cl_6$  erfolgen nach dem Verf. bei 125° und bei 71,6°. Die längst festgestellte Umwandlung bei etwa 45° wird nicht erwähnt.

Ref.: B. Goßner.

53. A. Lacroix (in Paris): Über die Korundlagerstätten von Madagaskar (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 154, 797—802.

Korund tritt auf Madagaskar in der Hauptsache in zweierlei Abarten auf. Seltener sind blaue oder rote Krystalle, welche als Edelstein Verwendung finden können. Diese Abart findet man nur in Alluvionen, sei es in vulkanischen Gebieten (Diego-Suarez, Vontovorona) oder im Gebiet des Gneiß (Mevatanana). Begleiter sind Hyazinth, Almandin, Magnetit, Ilmenit usw. Die Krystalle stammen jedenfalls aus dem Granit oder Gneiß, obwohl ihre primäre Lagerstätte nicht gefunden wurde.

Die häusigere Abart erscheint oft in großen undurchsichtigen Krystallen von grauer oder etwas bläulicher Färbung. Sie finden sich in goldführenden Alluvionen (Tananarivo, la Sahanofa), im Verwitterungsprodukt (Roterde) von Glimmerschiefern und dann auch im Glimmerschiefer selbst (Ankazandrano, Vohitrambo). Diese Sorte von nutzbaren Lagerstätten verdankt ihre Entstehung der Metamorphose tonerdereicher Sedimente unter dem Einfluß des Granit.

In krystallographischer Hinsicht zeigt das letztere Korundvorkommen zweierlei Typen. Der eine Typus zeigt herrschend das w (11 $\bar{z}$ 1), daneben (44 $\bar{s}$ 3) und

{14.14.28.3} mit oder ohne {1120}, ganz selten und untergeordnet {0001}. Fundorte sind Vatondrangy, Vohitrambo, Anjomakely, Ifempina. Der zweite Typus ist der seltenere (Ambatovory, Sakaleona). Er zeigt die Formen {0001}, {1011}, {1120}, manchmal auch {2243}. Die Krystalle sind in der Richtung der c-Axe verlängert und etwas tafelig nach der Basis.

Ref.: B. Goßner.

54. J. Escard (in Paris): Über eine Vorrichtung zur Bestimmung der Dichte fester Körper mit kleinem Volumen (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 154, 693—695).

Derselbe: Über ein neues Densivolumeter zur raschen Bestimmung der Dichte fester Stoffe, von Mineralien und künstlichen Produkten (ebenda 1242—1244).

Der verbesserte Apparat besteht in der Hauptsache aus zwei graduierten Röhren und einer Kugel zur Aufnahme der kleinen Substanzmenge. Als Füllflüssigkeit wird Wasser benutzt. Die Ablesungen ergeben mit Genauigkeit das Volumen des eingeführten Körpers.

Ref.: B. Goßner.

55. Ch. Mauguin (in Paris): Über die innere Bewegung der flüssigen Krystalle (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 154, 1359—1361).

Es wird auf eine merkwürdige Bewegung hingewiesen, welche sich in krystallinen Flüssigkeiten unter dem Mikroskop zeigt, wenn man kräftig mit elektrischem Bogenlicht beleuchtet. Die Bewegung hat äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit der Brown'schen Bewegung in Kolloidsuspensionen.

Ref.: B. Goßner.

56. P. Gaubert (in Paris): Zirkularpolarisation der flüssigen Krystalle (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 154, 995—996).

In einer doppeltbrechenden Flüssigkeit kann man die Erscheinung der Sphärolithe durch Druck auf das Deckglas hervorrufen; bestimmte Fasern ordnen sich dabei parallel der Deckglasebene. Die einzelnen Quadranten können dann abwechselnd gefärbt erscheinen. Dieser ungewöhnliche Pleochroismus steht jedenfalls in Beziehung zu der von Wallerant gemachten Beobachtung der Zirkularpolarisation bei flüssigen Krystallen.

Ref.: B. Goßner.

57. St. Meunier (in Paris): Über zwei neue französische Meteoriten im Pariser Museum, deren Fall nicht beobachtet wurde (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1914, 154, 1739—1741).

Der eine dieser Meteoriten fiel am 30. Juni 1903 bei Limerzel, Kanton Rochefort-en-Terre. Er stellt anscheinend nach dem analytischen Befund ein Beispiel für den Typus Lucéit dar, allerdings in stark verändertem Zustand.

Der zweite Meteorit gehört dem Typus Montrésit an; er fiel am 4. Juli 1890 in Saint-Germain du Puel, bei Vitré. Ref.: B. Goßner.

58. A. Duffour (in Paris): Isomorphie der Iridium- und Rhodium-Alkalichlorosalze (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 222—226).

Kalium-Iridiumchlorid-Monohydrat =  $IrCl_6K_3.H_2O.$ 

Rhombisch. a:b:c=1,0307:1:1,3028.

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$  u.  $k\{012\}$ .

Beobachtet:

$$a:r = (100): (101) = *38^{\circ}21'$$
  
 $b:o = (010): (111) = *51 3$ 

Kalium-Rhodiumchlorid-Monohydrat  $= RhCl_6K_3.H_2O.$ 

Rhombisch. a:b:c=1,0268:1:1,2946.

Rote prismatische Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $x\{112\}$ ,  $k\{012\}$ .

Beobachtet:

$$a:r = (100):(101) = *38^{\circ}23'$$
  
 $b:o = (010):(111) = *51$  12

Auch die entsprechenden Rubidium- und Cäsiumsalze scheinen in isomorphen Formen zu existieren.

Ammonium-iridium chlorid-Monohydrat =  $IrCl_6(NH_4)_3.H_2O$  (l. c. 224).

Damit dieses von Keferstein und Dufet gemessene Salz in Beziehung zu den obigen gesetzt werden kann, wird eine Transformation des Formenkomplexes vorgenommen. In der neuen Aufstellung erhalten die älteren geometrischen Daten die folgende Gestalt:

Rhombisch. a:b:c=1,0109:1:1,3022.

Beobachtete Formen:  $s_1\{203\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $s_2\{103\}$ ,  $s_3\{302\}$ .

Ammonium-Rhodiumchlorid-Monohydrat(?) =  $RhCl_6(NH_4)_3.H_2O.$ 

Das Salz wurde von Keferstein unter der Formel  $RhCl_6(NH_4)_3$ . 4,5 $H_2O$  beschrieben. Nach der Transformation werden die mitgeteilten geometrischen Daten:

Rhombisch. a:b:c = 1,0154:1:1,3124.

Beobachtete Formen:  $s_1\{203\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ .

Falls diese Transformation zu Recht besteht, besteht auch Wahrscheinlichkeit für die neue chemische Formel trotz Fehlens einer nochmaligen Analyse.

Auch das von Friedel gemessene Dimethylammonium-Rhodium-chlorid (=  $RhCl_6[NH_2.(CH_3)_2]_3.4,5H_2O$ ) setzt der Verf. in krystallographische Beziehung zu den obigen Salzen, wobei allerdings die ursprüngliche Form {111} das komplizierte Symbol {436} erhält. Ref.: B. Goßner.

59. A. Lacroix (in Paris): Die edelsteinführenden Pegmatite von Madagaskar (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 441—447).

Die Pegmatitgänge im Inneren von Madagaskar bestehen in der Hauptsache aus Quarz und Mikroklin mit akzessorischen Mineralien. Große Krystalle, besonders auf Hohlräumen, sind keine Seltenheit.

Die Pegmatite werden nach ihrem mineralogischen Bestand in zwei Gruppen eingereiht. Die Kali-Pegmatite (pegmatites potassiques) führen als vorwiegenden Feldspat Mikroklin, begleitet von Muskovit und auch von schwarzem Turmalin. Die Natron- und Lithiumpegmatite (pegmatites sodiques et lithiques) führen neben Mikroklin viel Albit, dann Lithionglimmer (Lepidolith und Zinnwaldit) und neben schwarzem Turmalin auch die übrigen Varietäten der verschiedensten Färbung.

Auch die sonstige Paragenesis ist eine etwas verschiedene. Auf den Kalipegmatiten finden sich akzessorisch Almandin, Beryll, Zirkon, Tschewkinit, Ilmenit, Rutil, Strüverit, Columbit, Euxenit, Samarskit, Ampangabëit, Samiresit, Blomstrandin, Betafit, Apatit, Monazit, Wismut, Bismutit, Pyrit, Galenit, Erubeszit,

Flußspat, Magnetit, Hämatit, Bastnäsit.

Die Gänge der zweiten Gruppe sind durch folgende akzessorische Mineralien charakterisiert: Biotit, Spessartin, Beryll, Triphan, Danburit, Bityit, Manandonit, Rhodizit, Hambergit, Manganokolumbit, Euxenit, Blomstrandin, Apatit (Mn-haltig), Wismut, Magnetit, Calcit. Die Gänge dieser Art weisen also auch mehr borund fluorhaltige Mineralien auf, während Titan-, Niob-, Tantal- usw. Mineralien mehr zurücktreten. Sie sind reicher an edlen Mineralien und scheinen die letzte Bildung des granitischen Magmas zu sein.

Manandonit ist ein neues Mineral von glimmerartigem Aussehen. Es sind Tafeln von hexagonalem Umriß; optisch-positiv mit kleinem Winkel der optischen Axen. Pisani fand bei der Analyse: 25,20 %  $SiO_2$ , 47,02  $Al_2O_3$ , 9,25  $B_2O_3$ , 3,97  $Li_2O$ , 0,20  $K_2O$ , 0,48  $Na_2O$ , 14,10  $H_2O$ ; daraus wird die empirische Formel:

 $Si_6 O_{53} B_4 A l_{14} L i_4 H_{24}$  abgeleitet.

Ref.: B. Goßner.

60. A. Lacroix (in Paris): Die Entstehung des durchsichtigen Quarzes von Madagaskar (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 491—496).

Für den bekannten Bergkrystall von Madagaskar können mehrere Bildungs-

möglichkeiten angenommen werden:

Gering ist die Wahrscheinlichkeit, daß diese in Flußbetten gefundenen wasserhellen Quarze aus den im vorigen Referat geschilderten Pegmatiten stammen. Dagegen existieren Quarzgänge vom Typus Ampangabé in Verbindung mit dem granitischen Magma, welche eher als Quelle für die alluvialen Quarze in Frage kommen. Durchsichtiger Quarz findet sich ferner schön krystallisiert auf primärer Lagerstätte in den Provinzen Antsirabé und Ambositra; Hohlräume mit Quarzkrystallen findet man hier in den sedimentären Quarziten, welche von den edelsteinführenden Pegmatiten durchsetzt werden. Die hydrothermalen Bildungen auf diesen Drusen scheinen ebenfalls einen großen Teil des technisch verwendbaren Quarzes der Geschiebeablagerungen geliefert zu haben.

Ref.: B. Goßner.

61. P. Gaubert (in Paris): Der Einfluß der Geschwindigkeit der Einwirkung von Säuren auf die Form der Ätzfiguren am Calcit (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 547—549).

Die Geschwindigkeit der Einwirkung wird durch die Zahl der in der Sekunde pro Quadratzentimeter gelösten Moleküle gemessen.

Rascher wirkende Konzentrationen von Salz- oder Salpetersäure lieferten an einem Rhomboëder als Ausgangsform flachere rhomboëdrische oder skalenoëdrische Korrosionsflächen. Bei verdünnteren, also langsamer wirkenden Säuren, ist die Korrosionsform ein steileres Rhomboëder

Wegen der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur sind auch die Korrosionsfiguren durch diesen Faktor beeinflußt.

Ref.: B. Goßner.

62. F. Robin (in Paris): Krystallisation der kalt gehämmerten Metalle durch Glühen (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 585—587).

Vergleichende Versuche ergeben, daß bei der Zunahme der Korngröße

krystalliner Metallaggregate unter dem Einfluß von Wärme Beimengungen ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Ref.: B. Goßner.

63. P. Gaubert (in Paris). Über den Pleochroismus künstlich gefärbter Kaliumsulfatkrystalle (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1942, 155, 649—659).

Krystalle von Kaliumsulfat können sich beim Wachstum in Lösungen, welche mit Bismarckbraun, Ponceaurot und anderen Farbstoffen versetzt sind, ebenfalls anfärben und zeigen dann die Erscheinung des Pleochroismus.

Aus dem Wechsel der Absorption einer bestimmten Richtung ist zu folgern, daß die Teilchen einer krystallinen färbenden Materie in verschiedener Weise sich in den Sulfatkrystallen anordnen können.

Ref.: B. Goßner.

64. A. Lacroix (in Paris): Vorläutige Notiz über einige Mineralien von Madagaskar, welche als Edelsteine dienen können (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 672—677).

Die beschriebenen Mineralien stammen aus einer pegmatitischen Lagerstätte im südlichen Teil der Insel, aus der Gegend zwischen Betroka und Benenitra.

Orthoklas. Mit den gewöhnlichen Formen {001}, {110}, {010}, {130}, {201}, ohne Zwillingsbildung; von gelber Farbe. Dichte 2,558—2,596, jedenfalls infolge eines wechselnden Natrongehaltes.

Diopsid. Farbe flaschengrün; mit den Formen {110}, {111}, {111}, {100}, {001} und {021}; tafelig nach {100}; ohne Zwillingsbildung; Dichte 3,23.

 $\alpha = 1,6730$ ;  $\beta = 1,6785$ ;  $\gamma = 1,7001$ ; 2E = 104°40' (Na).

Kornerupin. Krystalle, einige Zentimeter groß, von meergrüner Farbe und vollkommen durchsichtig und lebhaft glänzend. Undeutliche prismatische Spaltbarkeit. Ebene der optischen Axen  $\{100\}$ ; 1. Mittellinie ist die vertikale Axe.  $\alpha=1,6613$ ;  $\beta=1,6733$ ;  $\gamma=1,6742$ ;  $2E=33^{\circ}$ . Pleochroismus grün (parallel der vertikalen Axe)-braunrot. Spez. Gewicht. 3,27. Pisani erhielt bei der Analyse 31,35% SiO<sub>2</sub>, 41,20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,27 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23,80 MgO, 0,24 K<sub>2</sub>O, 0,60 Na<sub>2</sub>O, 0,64 H<sub>2</sub>O.

Sapphirin. Mit schöner Farbe und intensivem Pleochroismus. Die Analyse

ergab 14,90 % SiO2, 62,55 Al2O3, 21,20 MgO, 1,78 FeO.

Tschewkinit. Von schwarzer Farbe; von Säuren leicht zersetzbar. Von den beiden folgenden Analysen bezieht sich I auf das Vorkommen von Itrongahy, II auf jenes von Ambositra:

	I	11
$SiO_2$	18,60	22,60
$TiO_2$	19,30	16,10
$ThO_2$	0,83	0,57
$Ce_2O_3$	22,67	33,13
$(La, Di)_2O_3$	21,83	5,54
$Al_2O_3$	3,35	7,00
$Fe_2O_3$	1,91	2,08
FeO	8,20	4,40
MgO	0,60	1,10
CaO	3,30	7,20
	100,59	99,89
Dichte	4,49	4,23

Ref.: B. Goßner.

65. G. Wyrouboff (in Paris): Krystallographische Untersuchung der Dilactylsäure und ihrer Magnesiumsalze. Aus E. Jungfleisch: Razemische und inaktive Dilactylsäure (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 799—804).

Razemisches Magnesium-Dilactylat-Hexahydrat  $= C_6 H_8 O_5 Mg. 6 H_2 O.$  (l. c. 801.)

Monoklin.  $a:b:c=0,6354:4:0,4848; \beta=94°40'.$ 

Prismatische Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\xi\{12\overline{1}\}$ .

Berechnet:	Beobachtet
$m: m = (110): (1\overline{1}0) = -$	*64°40'
q:q=(011):(011)=	*51.36
$q: \hat{a} = (011): (100) = -$	*85 48
$q: m = (011): (110) = 72^{\circ}52'$	73 0
$\hat{\xi}: \hat{\xi} = (12\overline{1}): (1\overline{2}\overline{1}) = 77 \ 20$	77 20
$\xi:q=(\bar{1}21):(011)=3510$	35 0

Doppelbrechung sehr stark, negativ. Ebene der optischen Axen parallel  $b\{010\}$ . Die 1. Mittellinie bildet  $30^{\circ}$  mit der c-Axe im spitzen Winkel  $\beta$ .  $2E = 102^{\circ}$ . Deutliche Dispersion.

Inaktives Magnesium-Dilaktylat-Trihydrat  $= C_6H_8O_5Mq.3H_2O.$  (l. c. 801.)

Monoklin. a:b:c=0,6176:1:1,9916;  $\beta=91^{\circ}10'$ . Kleine Krystalle der Kombination  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ .

		Berechnet:	Beobachtet
m:m	$= (110): (1\overline{1}0)$	= -	*63°24'
q:c	= (011):(001)		*63 20
m:c	= (110) : (001)		*89 0
m:q	= (110):(011)	$= 61^{\circ}30'$	64 30

Doppelbrechung mäßig stark, positiv. Ebene der optischen Axen parallel  $b\{010\}$ ; 1. Mittellinie nahezu senkrecht zu  $c\{001\}$ .  $2E = 79^{\circ}$  ca.; Dispersion sehr stark;  $\varrho < v$ .

Razemische Dilaktylsäure =  $C_6H_{10}O_5$ . (l. c. 803.)

Schmelzpunkt 442°.

Rhombisch. a:b:c=0,5773:1:1,2954.

Aus wässeriger Lösung schöne Krystalle der Kombination  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{410\}$ ,  $q\{011\}$ ; tafelig nach  $b\{010\}$  und etwas in der Richtung der c-Axe verlängert.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m: m = (110): (1\overline{1}0)$	= -	*60° 0′
q: c = (011):(001)	=	*52 20
q: m = (011): (110)	$= 63^{\circ}41'$	63 46

Spaltbarkeit nach  $c\{004\}$  vollkommen.

Doppelbrechung sehr stark, positiv. Ebene der optischen Axen parallel  $b\{010\}$ , 4. Mittellinie die c-Axe.  $2E=65^{\circ}$ . Dispersion ziemlich stark,  $\varrho < v$ .

Ref.: B. Goßner.

66. F. Dienert (in Paris): Lösung von Kieselsäure in den unterirdischen Wassern (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 797).

Kohlensäurehaltiges Wasser vermag aus Sand Erdalkali und Kieselsäure zu lösen. Bei Zunahme der Alkalinität nimmt auch die gelöste Menge  $SiO_2$  zu.

Ref.: B. Goßner.

67. J. Gougat (in Paris): Über einen Meteoriten aus Hedschas (Arabien) (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 916—918).

Bei der Bauschanalyse des Meteoriten erhielt Pisani  $37,30 \% SiO_2$ ,  $3,78 Al_2O_3$ ,  $0,05 TiO_2$ , 41,50 FeO, 2,95 CaO, 27,50 MgO,  $0,50 K_2O$ ,  $0,40 Na_2O$ , 12,98 Fe, 0,94 Ni, 4,64 S.

Mineralogische Bestandteile sind nach dem mikroskopischen Befund Olivin, Enstatit, Klinoenstatit mit polysynthetischer Zwillingsbildung, Nickeleisen, etwas

Feldspat und Troilit.

Die Dichte ist 3,53, die Struktur chondritisch.

Der Meteorit fiel wahrscheinlich im Frühjahr 1910 in einer Gegend, wo häufiger solche in den letzten Jahren niedergegangen sind.

Ref.: B. Goßner.

68. A. Lacroix (in Paris): Über das Vorkommen nephelinführender Gesteine in den krystallinen Schiefern von Madagaskar (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 1123—1127).

Es wird ein gneißartiges Gestein mit wesentlichem Gehalt an Nephelin beschrieben. Nephelin kann hiernach als Bestandteil eines echten Orthogneißes vorkommen.

Ref.: B. Goßner.

69. Ch. Boulanger und G. Urbain (in Paris): Theorie der Verwitterung von Salzhydraten (Compt. rend. de l'acad. des sci. Paris 1912, 155, 1246—1249).

Dieselben: Theorie der Verwitterung. Einfluß der Krystallgröße (ebenda 1612-1614).

Für den Verlauf der Verwitterung eines Krystalles eines wasserhaltigen Salzes wird folgende Gleichung abgeleitet:

$$\log(m_{\theta} - m_t) = \log a + A \cdot \log(\Theta - t).$$

Dabei ist  $\Theta$  die Gesamtzeit der Verwitterung,  $m_{\theta}$  die entsprechende Gewichtsabnahme; a und A sind Konstante.

Diese Gleichung wurde für Krystalle von Glaubersalz geprüft.

Ref.: B. Goßner.

70. P. Pascal (in Lille): Isomorphe Beziehungen bei metallorganischen Verbindungen (Bull. de la soc. chim. de France. 1912, (4)11, 321—325, 595 bis 602, 1030—1037).

Auf Grund der Aufnahme von Erstarrungsdiagrammen binärer Schmelzen

werden folgende Schlußfolgerungen gezogen:

 $Pb(C_6H_5)_4$  und  $Si(C_6H_5)_4$ , ferner  $Pb(C_6H_5)_4$  und  $Sn(C_6H_5)_4$ , d. h. die Tetraphenylderivate von Silicium, Blei und Zinn bilden aus dem Schmelzfluß eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen.

Triphenylamin  $N(C_6H_5)_3$  und Triphenylphosphin  $P(C_6H_5)_3$  sind ebenfalls isomorph, während Triphenylphosphin und Triphenylarsin im Verhältnis der Isodimorphie stehen. Eine größere Mischungslücke besteht beim Stoffpaar  $N(C_6H_5)_3$ — $As(C_6H_5)_3$ .

Kontinuierliche Mischbarkeit ergeben die Erstarrungskurven Diphenylsulfid  $S(C_6H_5)_2$  = Diphenylselenid  $Se(C_6H_5)_2$ , ferner  $Se(C_6H_5)_2$  =  $Te(C_6H_5)_2$  und  $S(C_6H_5)_2$  =

Te(C6H5). Dagegen sind Phenyloxyd und Diphenylsulfid isodimorph.

Ref.: B. Goßner.

71. A. Gautier und P. Clausmann (in Paris): Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen Fluor in Wassern, Mineralien und lebenden Geweben (Bull. de la soc. chim. de France. 1912, (4) 11, 872-884).

Nach einer speziellen Methode der Fluorbestimmung werden in Apophyllit (von einem nicht genannten Fundort) 1,13 % F ermittelt.

Ref.: B. Goßner.

72. V. v. Lang (in Wien): Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen (Sitz.-Ber. der K. Akad. der Wissensch., math.-naturw. Kl. Wien 1911, 120, Abt. II b, 357, 369, 1045, 1065, 1109, 1114; Monatshefte f. Chemie 32, 475, 487; 33, 147, 167, 227, 232).

Dibromtetramethylorcin =  $C_{11}H_{14}O_2Br_2$ .

Dargestellt von J. Herzig und K. Zeidler.

Schmelzpunkt 79,5°.

Monoklin. a:b:c=0,7243:1:0,9614.

Aus Petroläther prismatische Krystalle der Kombination  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$   $\sigma\{10\overline{2}\}$ ,  $\tau\{20\overline{1}\}$ ,  $\eta\{13\overline{2}\}$ .

·) - ( · · · · ) / · ( · · · · ) / · / ·	[ , , , , ] ,	
	Berechnet	Beobachtet
c = (101):(001)		*49°36′
$\sigma:c = (\overline{1}02):(001)$		36 48
$\sigma:\tau=(10\overline{2}):(20\overline{1})$	= 39 20	39 24
$m: m = (110): (1\overline{4}0)$	= -	*73 36
q:c = (011):(001)	$= 45 27\frac{1}{2}$	45 40
m:c = (110):(001)	= 84 58	Printed
m:q = (110):(011)	$= 60 \ 45$	_
m:r = (110):(101)	=	*48 28
q:r = (011):(101)	= 62 58	63 14
$q:\eta = (011):(\overline{1}32)$	= 24 27	24 17
$\eta: m = (13\overline{2}): (110)$	= 44 7	43 58
$m:\tau = (1 1 0):(20\overline{1})$		41 28
$\tau:\eta = (20\overline{1}):(13\overline{2})$	= 62 18	62 18
$m:\sigma = (110):(10\overline{2})$		
$\eta: c = (\bar{1}32): (001)$		
$\eta:\sigma=(13\overline{2}):(10\overline{2})$	= 53 4	

Spaltbarkeit nach  $c\{004\}$  (anscheinend unvollkommen).

Doppelbrechung sehr stark, negativ. Ebene der optischen Axen parallel  $b\{010\}$ ; durch  $\{001\}$  eine Axe in der Mitte, die andere am Rande sichtbar. Dispersion sehr stark.

Monobrompentamethylorcin =  $C_{12}H_{17}O_2Br$ .

Dargestellt von J. Herzig und A. Schwadron.

Schmelzpunkt 43-45°.

Monoklin.  $a:b:c=1,4653:1:0,7528; \beta=91°3'.$ 

Aus Petroläther tafelige Krystalle der Kombination  $b\{010\}$ ,  $q\{10\overline{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ .

•	Berechnet:	Beobachteti):
$\varrho: a = (10\overline{1}): (100)$	$= 63^{\circ}40'$	63°40'
q:a=(011):(100)	= 89 10	89 10
q:b = (011):(010)	<b>=</b> 53 8	53 0
m: a = (110): (100)	= 55 41	55 46
m:q = (110):(011)	= 59 44	Western
$q:\varrho=(011):(\overline{1}01)$		
$m:q=(\overline{1}10):(011)$	= 60 46	-

Ebene der optischen Axen senkrecht zu  $b\{010\}$  und nahezu parallel  $a\{100\}$ ; durch  $\{010\}$  beide Axen bei negativem Charakter außerhalb des Gesichtsfeldes.

Diacetylaminoterephtalsäuredimethylester =  $C_{12}H_9O_4N(OCH_3)_2$ .

Dargestellt von R. Wegscheider und S. Black.

Schmelzpunkt 74-76°.

Triklin. 
$$a:b:c=0.5240:4:0.7912.$$

$$\alpha = 90^{\circ}42'; \quad \beta = 94^{\circ}32'; \quad \gamma = 96^{\circ}45'.$$

Aus Methylalkohol tafelige Krystalle der Kombination  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{0\overline{1}1\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\overline{1}0\}$ .

Berechnet:	Beonachtet:
$a:b = (100):(010) = 83^{\circ}41'$	
a:c = (100):(001) = 85 22	
c:b = (001):(010) = 88 48	
$\mu:b=(\overline{1}10):(010)=$ —	*67°28′
m:b = (110):(010) = -	*57 32
$q:b=(0\bar{1}1):(0\bar{1}0)=$ —	*52 40
q: c = (011): (001) = -	*38 32
$\mu: c = (1\overline{1}0): (001) = -$	*86 16ca.
m:c = (110):(001) = 85 32	86 18
$\mu: q = (1\overline{1}0): (0\overline{1}1) = 72 59$	72 46
$m:q=(410):(01\overline{4})=74$	74 44

Dimethylaminoterephtalsäuredimethylester =  $C_{12}H_{15}O_4N$ .

Dargestellt von R. Wegscheider und F. Faltis. Schmelzpunkt 68-69°.

Triklin. 
$$a:b:c=0.7920:1:0.8327.$$
  
 $\alpha=97^{\circ}39'; \quad \beta=94^{\circ}14'; \quad \gamma=75^{\circ}10'.$ 

Aus Methylalkohol prismatische Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{0\overline{1}1\}$ ,  $m\{110\}$ ; letztere Form nur untergeordnet.

<sup>4)</sup> Die übliche Ausscheidung der beobachteten Fundamentalwinkel für die Berechnung fehlt in diesem Falle.

Der Ref.

Berechnet:	Beobachtet:
$a:b = (100):(0\overline{1}0) = 75^{\circ}34'$	74°55′
a:c=(100):(001)=	*87 38
b:c=(010):(001)= —	*83 12
m: a = (110): (100) = -	*43 12
m:b=(110):(010)= —	*60 44
$q: c = (0\overline{1}1): (001) = -$	*43 31
$q: a = (0\bar{1}1): (100) = 78$ 6	***************************************
m:c = (110):(001) = 83 0	83 0

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$ .

Methylaminoterephtalsäuredimethylester =  $C_8H_4O_2(OCH_3)_2NCH_3$ .

Dargestellt von R. Wegscheider und O. Huppert.

Schmelzpunkt 89—90°.

Triklin.

$$a:b:c=0,6430:1:0,9907.$$

$$\alpha = 76^{\circ}26'; \quad \beta = 120^{\circ}36'; \quad \gamma = 67^{\circ}52'.$$

Aus Benzol tafelige Krystalle der Kombination  $e\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\omega\{11\overline{1}\}$ ; schmal und in ganz schlechter Ausbildung noch  $q\{011\}$ ,  $\varrho\{10\overline{1}\}$ ,  $\sigma\{10\overline{2}\}$ . Aus Methylalkohol nach der c-Axe verlängerte, flächenärmere Krystalle.

Berechnet:	Beobachtet
a:c = (100):(010) = -	*48°36'
$b: a = (0\overline{1}0): (100) = -$	*53 38
$b:c = (0\overline{1}0):(001) = -$	*57 40
$\varrho: a = (10\overline{1}): (100) = 38^{\circ} 7'$	37 50
$\sigma: c = (\bar{1}02): (001) = 52 22$	51 47
q:c = (011):(001) = 56 54	
$\omega: b = (11\overline{1}): (010) = -$	*66 22
$\omega : a = (11\overline{1}) : (100) = 70$ 49	70 32
$\omega : c = (\overline{111}) : (001) = -$	*70 12
$\omega:\varrho=(11\overline{1}):(10\overline{1})=44\overline{1}$	_
$\varrho:b=(\bar{1}01):(010)=6931$	
$\omega : \sigma = (41\overline{4}) : (40\overline{2}) = 37 34$	37 45

Durch  $c\{001\}$  ist eine optische Axe sichtbar.

2-Dimethylaminoterephtal-4-methylestersäure  $= C_8H_4O_3(OCH_3)N(CH_3)_2.$ 

Dargestellt von R. Wegscheider und O. Huppert.

Schmelzpunkt 178-179°.

Triklin.

$$a:b:c = 0,7908:1:0,8297.$$

$$\alpha = 83^{\circ}44'; \quad \beta = 81^{\circ}28'; \quad \gamma = 67^{\circ}25'.$$

Aus Methylalkohol Krystalle der Kombination  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $\mu\{1\overline{1}0\}$ ,  $q\{011\}$  und  $k\{021\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:b = (100):(0\overline{1}0)$		*67041'
$a:c=(\bar{1}00):(001)$	$= 83^{\circ}22'$	83 0
$b:c = (0\bar{1}0):(001)$		*86 46
$\mu: a = (1\overline{1}0): (100)$		*29 46

	Berechnet:	Beobachtet:
q:c=(011):(001)		*430 7'
$\tilde{k}:b=(021):(010)$	$= 20^{\circ} 5'$	19 36
$q: a = (011): (\overline{1}00)$	= -	*55 2
$\mu: c = (1\overline{1}0): (001)$	= 87 15	86 57

Durch  $b\{010\}$  ist eine optische Axe sichtbar.

Ref.: B. Goßner.

73. Uroševitsch und Stefanovitsch (in Belgrad): Krystallform vom Chrominitrat =  $Cr_2(NO_3)_6$ . 15  $H_2O$  (Sitz.-Ber. d. k. Akad. d. Wissenschaft. Wien, math.-naturw. Kl., 1911, 120, Abt. II b, 937; Monatshefte für Chemie, 33, 13).

Monoklin.  $a:b:c=1,4250:1:1,1158; \beta=93°10'.$ 

Von Z. Jovitschitsch dargestellte Krystalle zeigten meist die Formen  $a\{100\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\overline{1}\}$ ; kleiner fanden sich oft  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $x\{211\}$ ,  $\varrho\{10\overline{1}\}$  und  $q\{011\}$ ; durchwegs tafelig nach  $a\{100\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
m:a=(110):(100)		*54°50'
o: a = (411): (400)		*39 40
o: o = (111): (111)		*80 0
$\omega: a = (11\overline{1}): (100)$		65 16
x: a = (211): (100)		42 30
q: a = (011): (100)	= 85 39	85 20
$\hat{\varrho}: a = (10\overline{1}): (100)$	= 55 10	56 0

Ohne deutliche Spaltbarkeit.

Die Krystalle zeigen eine ungewöhnliche Farbenerscheinung; dickere Platten erscheinen im durchfallenden Licht rot, dünnere blau; ganz dünne Platten sind farblos; pleochroitisch.

Doppelbrechung negativ. Ebene der optischen Axen annähernd parallel  $a\{100\}$ ; 4. Mittellinie ist die b-Axe; Winkel der optischen Axen sehr klein.

Ref.: B. Goßner.

74. J. Thoma (in Prag): Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen (Sitz.-Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, math.-naturw. Kl. 1912, 121, Abt. IIb, 113, 1113, 1119 und 1123; Monatshefte f. Chemie 33, 403, 69—93).

Krystallwasserhaltige Dipikolinsäure =  $C_5H_3N(COOH)_2$ .  $1\frac{1}{2}(?)H_2O^{-1}$ .

Dargestellt von H. Meyer und J. Mally.

Schmelzpunkt 228°.

Rhombisch. a:b:c=0,7221:1:1,2866.

Aus wässeriger Lösung bei niedriger Temperatur tafelige Krystalle der Kombination  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $k\{012\}$ ; in schlechter Ausbildung und nur einmal wurde  $m\{110\}$  und  $a\{600\}$  beobachtet.

<sup>4)</sup> Die Zahl der Krystallwassermoleküle ist nicht mitgeteilt. Die hier angeführte Ziffer ist dem Handbuch von Beilstein entnommen.

Der Ref.

Berechnet: Beobachtet:

 $m: m = (110): (1\overline{10}) = k: c = (012): (001) = 32^{\circ}45'$  k: q = (012): (011) = 19 23 0: c = (111): (001) = -\*71°40' (mikroskop. Messung)
19 0
19 0
19 0

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  und  $b\{010\}$  vollkommen.

Doppelbrechung negativ. Ebene der optischen Axen ist  $c\{001\}$ , 1. Mittellinie die b-Axe.  $2E = 99^{\circ}$  ca.

Normaler Benzoylbenzoësäureäthylester  $= C_6H_4.(C_6H_5CO).CO_2CH_3.$ 

Dargestellt von G. Egerer und H. Meyer.

Schmelzpunkt 52°.

Rhombisch.

a:b:c=1,9725:1:1,2167.

Tafelige Krystalle der Kombination  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ .

Beobachtet:

$$m:b = (110):(010) = *26^{\circ}53'$$
  
 $q:b = (011):(010) = *39 26$ 

Normaler Benzoylchlorbenzoësäuremethylester  $= C_6 H_3 Cl. (C_6 H_5 CO). CO_2 CH_3.$ 

Dargestellt von G. Egerer und H. Meyer.

Schmelzpunkt 102-104°.

Monoklin.  $a:b:c=1,8252:1:0,6078; \beta=103^{\circ}$ .

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $p\{10\overline{1}\}$ , selten  $a\{100\}$ , außerdem noch gerundete, nicht meßbare Flächen  $\{hol\}$  und  $\{okl\}$ .

Beobachtet:

$$q: q = (011): (0\overline{1}1) = *61^{\circ}16'$$
  
 $q: \varrho = (011): (\overline{1}01) = *46^{\circ}41$   
 $m: b = (110): (010) = *29^{\circ}21$   
 $m: q = (110): (011) = 57^{\circ}23$ 

Normaler p-Chlorbenzoylbenzoësäuremethylester =  $C_6H_4$ . $(C_6H_4ClCO)$ . $CO_2CH_3$ .

Dargestellt von G. Egerer und H. Meyer.

Schmelzpunkt 109-110°.

Monoklin.  $a:b=0.9246:1; \beta=106^{\circ}20'.$ 

Aus Petroläther nadelförmige Krystalle mit den Formen  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $e\{001\}$ .

Beobachtet:

$$m: a = (110): (100) = *41^{\circ}35'$$
  
 $a: c = (100): (001) = *73 40$   
 $m: c = (110): (001) = 79 50$ 

Ref.: B. Goßner.

75. Liebers (in Prag): Krystallform des Laserpitins =  $C_{38}H_{40}O_7$  (Sitzberd. k. Akad. d. Wissensch. Wien. Math.-naturw. Kl. 1912, 121, Abt. IIb, 367; Monatshefte für Chemie, 33, 715).

Schmezizpunkt 1170-117,50.

Benombisch. a:b:c=0,4764:4:4,3286.

Von Morgenstern erhaltene Krystalle zeigen die prismatische Kombination  $b\{010\}$   $m\{110\}$  mit  $q\{011\}$ .

Beobachtet:

$$m: m = (110): (1\overline{1}0) = *50^{\circ}57'$$
  
 $q: q = (011): (01\overline{1}) = *73.54$ 

Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$  unvollkommen.

Ref.: B. Goßner.

76. V. v. Lang (in Wien): Krystallographische Untersuchung von Ratanhin-Derivaten (Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. Math.-naturw. Kl. 1912, 121, Abt. IIb. 965 u. 967; Monatshefte für Chemie, 33, 1383 u. 1385).

Die untersuchten Krystalle stammten von G. Goldschmiedt.

Ratanhinchlorid =  $C_{10}H_{13}NO_3.HCl.$ 

Monoklin.  $a:b:c=4,0283:4:0,5444;\ \beta=403^{\circ}46'.$ 

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ . Gewöhnlich tafelig nach a; am einen Ende der c-Axe findet sich bisweilen nur  $(00\overline{1})$  als Endfläche.

	Berechnet:	Beobachtet:
a:c = (100):(00)	$(1) = 76^{\circ} 14'$	76° 1'
a:r=(100):(10	$(01) = 52 \ 53$	52 40
m: a = (110): (10)	(00) = -	*44 24
q:b=(011):(01)	10) == 64 2	64 4
q: a = (011): (10)	(00) = 77 39	77 46
m:r=(110):(10)	01) = 64 28	64 17
$m:q=(\bar{1}10):(0$	11) = -	*84 40
m:q=(110):(0	(1) = -	*62 40

Ebene der optischen Axen parallel  $b\{010\}$ ; eine optische Axe senkrecht zu  $a\{100\}$ .

Ratanhinmethylester =  $C_{10}H_{12}NO_2(OCH_3)$ .

Schmelzpunkt 4160---1170.

Monoklin.  $a:b:c=0.8096:1:0.8107; \beta=116°19'.$ 

Aus Essigäther kurzprismatische Krystalle der Kombination  $a\{100\}$ ,  $\varrho\{10\overline{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $x\{121\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet
$a:\varrho =$	$(100):(10\overline{1}) = -$	*58° 6′
a:r =	$(100):(101) = 31^{\circ}49'$	34 47
m:b =	(110):(010) = -	*54 2
x:b =	(121):(010) = 49 29	49 34
x: a = 1	(121):(100) = -	*49 46
x: m =	(121):(110)=2510	24 49
	$(10\overline{1}):(110)=64$	64 46
z: m = 1	$(121):(1\overline{1}0) = 81 53$	

Faserige Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$  und  $b\{010\}$ .

Ebene der optischen Axen parallel  $b\{010\}$ ; durch  $a\{100\}$  eine optische Axe sichtbar. Ref.: B. Goßner.

# Autorenregister.

<b>A</b> .	Seite
E. Aguilar, der Metavoltin unter den Sublimationsprodukten der Solfatara von	
Pozzuoli	389
Franz Angel, die Mineralien der Sphärosiderite von Nürschan (Böhmen). Mit	166
H. Arlt und H. Steinmetz, über ein neues Mineralvorkommen aus Brasilien.	100
Mit 2 Textfiguren	590
D. N. Artemjew, Berechnung der sphärischen Koordinaten der Krystallflächen nach der Verschiebung	175
— Krystallisation einer Kugel von $K_2Cr_2C_7$	474
— Methode der Berechnung vom einfachsten Symbol der Fläche mit bestimmter Genauigkeit	474
einige Versuche mit Krystallen, die in Form von Kugeln ausgeschnitten sind	170
— über Wachstum der Krystalle, die in Form von Kugeln ausgeschnitten sind	444
— siehe auch Sokolow und Artemjew.  W. Asch und D. Asch, Die Konstitution des Zinnwaldits und Kryophyllits im	
Lichte der Stereo-Hexit-Pentit-Theorie	584
<ul> <li>die topischen Parameter im Lichte der Stereo-Hexit-Pentit-Theorie.</li> <li>die Silkate in chemischer und technischer Beziehung.</li> </ul>	587 538
O. Aschan, über die Ausnützbarkeit des Kaligehaltes in den Rapakivi- und den	000
Pegmatitgraniten	610
В.	
W. Bachmann, siehe Zsigmondy, Bachmann und Stevenson.	
R. Balló u. E. Dittler, die binären Systeme $Li_2SiO_3$ - $Al_2(SiO_3)_3$ , $Li_4SiO_4$ - $Al_4(SiO_4)_3$ , $LiAlO_2$ - $SiO_2$ und Lithium-Aluminiumsilikatmineralien	010
E. Balogh, die bituminösen Kalke und ihre Mineralien aus der Umgebung von	616
Kolozsvár, Kajántó, und Torda	186
H. Bancroft, siehe Irving und Bancroft. T. V. Barker, chemisch-krystallographische Studien. 4. Teil. Koordinaten,	
Isomorphie und Valenz	631
E. S. Bastin, Geologie der Pegmatite und vergesellschafteter Gesteine von Maine	629
E. Baur und F. Becke, über hydrothermale Silikate	511
F. Becke, siehe Baur und Becke.	
E. Becker, siehe Loebe und Becker. R. Beder, Krystallform des Kupfersalzes des 4-Nitroso-5-methyl-3-pyrazolidons	
$(C_4H_6O_2N_3)_2Cu \cdot 2H_2O \cdot \cdot$	547
Rudolf Bernges, petrographische Beschreibung der Basalte des Langen Berges und seiner Umgebung nördlich von Fritzlar	* 0.0
A. L. Bernoulli, Zur Elektronentheorie der metallischen Mischkrystalle	526 425
das Gesetz von Babo und die Elektronentheorie der metallischen Misch-	
krystalle	425
und H. Tammann, über die natürliche und künstliche Brandzone	400
der Meteoreisen und das Verhalten der »Neumannschen Linien« im erhitzten Kamazit	015
.отимотоп машахи	612

Autorenregister.	649
	Seite
E. Biilmann, über Isomerie und Polymorphie	432
W. Biltz und E. Marcus, über Ammonium-Carnallit	510
über den Lüneburgit	618
über die Verbreitung von borsauren Salzen in den Kalisalzlagerstätten	512
siehe auch Marcus und Biltz.	
H. Block, über die Volumenänderung beim Schmelzen von Krystallen und die	
Wärmeausdehnung der Krystalle und ihrer Schmelzen G. Boeris, Krystallform eines Dibenzoates von Dimethyläthylenglykol	624
O. B. Böggild, Ussingit, ein neues Mineral von Kangerdluarsuk. Hierzu Tafel VIII	432
und 1 Textfigur	120
H. Bolte, Untersuchung über die Dissoziation einiger krystallwasserhaltiger Salze	625
L. M. Borgström, die chemische Zusammensetzung der Skapolithe. Mit 2 Text-	
figuren	238
E. Bose, Experimentalbeitrag zur Schwarmtheorie der anisotropen Flüssigkeiten	417
Ch. Boulanger und G. Urbain, Theorie der Verwitterung von Salzhydraten.	641
Theorie der Verwitterung. Einfluß der Krystallgröße	641
Hermann Brand, das ternäre System Cadmiumchlorid-Kaliumchlorid-Natrium- chlorid. Hierzu 4 Textfiguren	535
C. L. Breger, Entstehung einiger Minerallagerstätten durch Bakterientätigkeit.	75
P. W. Bridgman, Verhalten des Wassers als Flüssigkeit und in fünf festen	,,,
Formen unter Druck. Mit 4 Textfigur	619
A. P. Brown, über Hämoglobinkrystalle. Mit 3 Textfiguren	84
A. Brun, über das Verhalten des Spodumens beim Erhitzen	610
G. Bruni und D. Meneghini, Bildung von festen Lösungen zwischen Metallen	
durch Diffusion im festen Zustande	103
Bildung fester Lösungen durch Diffussion im festen Zustande A. Brunner, Vorkommen von Sulfaten in den Phylliten, in der Nähe des Sonnen-	110
burgtunnels (Brennerbahn)	390
	000
С.	
S. Calderon, über Absorption und Verlust des Wassers beim Gyps	200
F. K. Cameron und W. J. Mc Canghay, über Apatit und Spodiosit	79
F. A. Canfield, Thomsonit von New Jersey	76
W. J. Mc. Canghey, siehe Cameron und Canghey. J. M. Carballo, über ein Vorkommen von Quecksilber zu Picos de Europa in	
der Provinz, Santander	199
A. Cathrein, siehe Laubmann und Cathrein.	
P. Cermak und Hans Schmidt, die thermoëlektrischen Kräste beim Übergang	
vom festen zum flüssigen Aggregatzustand	422
M. Chikasnigé, metallographische und photochemische Untersuchungen über	
das System Schwefel und Tellur	511
und T. Hiki, ein neuer Meteoreisenfall in Japan	618
R. Clausmann, siehe Gautier und Clausmann. E. Clerici, über die Reibung der Flüssigkeiten, welche zur mechanischen Trennung	
der Mineralien dienen	102
L. Colomba, einige Versuche über die Struktur des Leucits	390
F. Cornu, der Phonolith-Lakkolith des Marienberg-Steinberges bei Aussig a. d. E.	399
A. Cotton, magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten	429
D.	
	000
Dalström, Krystallform der inaktiven Kolophonsäure $C_{20}H_{30}O_2$ Rudolf Danckers, über Kałkspatkrystalle aus der Gegend von Limburg a. L.	626 523
O. A. Derby, Spekulationen über die Genesis des Diamanten	74
F. Dienert, Lösung von Kieselsäure in den unterirdischen Wassern	641
E. Dittler, Beitrag zur Thermochemie der Silikate	508
über das Verhalten von Orthoklas zu Andesin und über seine Stabilität	
in künstlichen Schmelzen.	401
weitere Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits. Mit	990
I Textfigur	332
Siehe auch Balló und Dittler. M. Dittrich (†), über die Brauchbarkeit der Methoden zur Bestimmung des	
Wassers in Silikatmineralian und Gesteinen	6/9

	Seite
M. Dittrich (†) und W. Eitel, über die Bestimmung des Wassers und der	
Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen	619
über Verbesserungen der Ludwig-Sipöczschen Wasserbe-	010
stimmungsmethode in Silikaten	616
und A. Leonhard, über die Bestimmung des Eisenoxyduls in Silikat- gesteinen	609
C. Doelter, über die elektrische Leitfähigkeit und das Verhalten der Diamanten	000
bei hohen Temperaturen	395
über Gleichgewichte in Silikatschmelzen und über die Bestimmung des	
Schmelzpunktes des Calciummetasilikates	398
über die Ursachen der Färbung des blauen Steinsalzes	402
die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Mineralien und die	396
Natur der Mineralfärbungen	990
auf die Farhen fester Körper	394
auf die Farben fester Körper	
schmelzen	397
A. Duffour, Isomorphie der Iridium- und Rhodium-Alkalichlorosalze	636
E,	
A. S. Eakle, Neocolemanit, eine Varietät von Colemanit und Howlit von Lang,	
Los Angeles County, Californien	77
W. Eitel, siehe Dittrich und Eitel.	
W. H. Emmons, der Einfluß von Manganverbindungen bei der oberflächlichen	
Umwandlung und sekundären Anreicherung der Goldlagerstätten	74
K. Emszt und P. Rozlozsnik, Beiträge zur Kenntnis der Basaltgesteine des	185
Medvesgebirges	517
— über selbstleuchtende Farben und Glasuren	517
und R. Rieke, über die Schmelztemperatur des Spodumens	610
O. H. Erdmannsdörffer, die devonischen Eruptivgesteine und Tusse bei Harz-	
burg und ihre Umwandlung im Kontakthof des Brockenmassivs	176
petrographische Mitteilungen aus dem Harz. I. Über Bronzitsels im Radautal	476
— über Bau und Bildungsweise des Brockenmassivs	176
petrographische Mitteilungen aus dem Harz. II. Beiträge zur chemisch-	
petrographischen Kenntnis des Brockenmassivs	176
petrographische Mitteilungen aus dem Harz. III. Über Resorptions-	
erscheinungen an Einschlüssen von Tonschieferhornfels im Granit des	150
Brockenmassivs	176
Granite und Porphyroide vom Ostrande des Brockenmassivs	176
der Eckergneis im Harz. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kontaktmeta-	
morphose und der Entstehungsweise krystalliner Schiefer	176
die Einschlüsse des Brockengranits	176
Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte von Preußen. Lieferung 100.	150
Blatt Harzburg	176
steinen der deutschen Mittelgebirge	179
petrographische Mitteilungen aus dem Harz. IV. Die silurischen Dia-	
base des Bruchberg-Ackerzuges	179
—— über die systematische Stellung der Harzer Keratophyre	179
T. R. Ernest, die Chemie der Kalksandsteine	548
J. Escard, uder eine vorrichtung zur Bestimmung der Dichte fester Körper mit	000
kleinem Volumen	636
fester Stoffe, von Mineralien und anderen künstlichen Produkten	636
A. Eucken, über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit fester	-000
Nichtmetalle	410
— die Wärmeleitfähigkeit einiger Krystalle bei tiefen Temperaturen	444
John Eyerman, über die Mineralien Pennsylvaniens.	96

	Seite
F.	
O. C. Farrington, Zusammenstellung von Analysen und darauf gegründete	
Klassifikation der Meteorsteine	80
E. v. Fedorow, Abbildung der Krystallstruktur durch Vektorialkreise	171
Ableitung einer der Grundformeln der Symmetrielehre	110
- Ausdruck der doppelten Transformation der Symbole	175
der einfachste Gang der krystallographischen Beschreibung. Hierzu	
3 Textfiguren und 5 Diagramme Tafel I-V	17
- die erste experimentelle Feststellung eines asymorphen regelmäßigen	
Punktsystems. Mit 2 Textfiguren	163
—— die Experimente, durch welche die Verschiedenheit in der Löslichkeit	
festgestellt wird	112
einige Formeln, die sich auf das System der zonalen Berechnung be-	
ziehen	475
neue krystallographische Projektionen. Mit 4 Textfigur	53
Notiz über eine Eigenschaft der stereographischen Projektion	171
das stereographische Netz als das Diagramm der Kegel. Hierzu Tafel VI	46
Die Verschiebung der gewöhnlichen und der polaren Raumgitter	174
Versuche der Krystallisation zwischen zwei Sphären	173
Vervollkommnung des Kriteriums der richtigen Aufstellung der Kry-	
stalle	170
Paul Fischer, Untersuchungen über Deformationen in einigen mimetischen	
Krystallen	528
N. Font y Sagué, der Dysodil von Castellar del Riu	200
W. E. Ford, Beiträge zur optischen Kenntnis der Hornblenden. Mit 44 Text-	
figuren	- 1
S. di Franco, uber die hornblendehaltigen Laven des Aetnas	204
J. Frank, über die Schmelzwärme von Kolloiden	422
A. Franzenau, über den Calcit von Diósgyör. Hierzu Tafel XII	570
Vsévolod Fréedericksz, Dispersion und Absorption in Chrom und Mangan	
für das sichtbare und ultraviolette Spektrum.	414
H. Freundlich, über die Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch	W 10
den Zusatz von Fremdstoffen	512
und E. Posnjak, die Verminderung der Krystallisationsgeschwindigkeit	caa
als Adsorptionserscheinung	622
G.	
C. Gastaldi, über die chemische Zusammensetzung des Goldschmidtit	204
P. Gaubert, Der Einfluß der Geschwindigkeit der Einwirkung von Säuren auf	
die Form der Atzfiguren am Calcit	638
Zirkularpolarisation der flüssigen Krystalle	636
— über den Pleochroismus künstlich gefärbter Kaliumsulfatkrystalle	639
A. Gautier und P. Clausmann, Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen	
Fluor in Wassern, Mineralien und lebenden Geweben	642
A. S. Ginsberg, über einige künstliche Alumosilikate vom Typus $RO.Al_2O_3.2SiO_2$	608
W. H. Glover und Th. M. Lowry, Studien über dynamische Isomerie XIII.	
Camphercarbonsäureamid und Camphercarbonsäurepiperidid. Ein Bei-	
trag zur Hypothese von Barlow und Pope	629
V. Goldschmidt, über Lichtkreise und Lichtknoten an Krystallkugeln	524
V. M Goldschmidt, die Gesetze der Mineralassoziation vom Standpunkt der	
Phasenregel	510
R. Görgey, die Zeolithe des Neubauerberges bei Böhmisch-Leipa	409
J. Gougat, über einen Meteoriten aus Hedschas (Arabien)	641
E. Grill, krystallographische Beobachtungen am Eisenglanz der Insel Elba	392
O. Großpietsch, Apatit aus dem Magnesitbruch im Sunk (Steiermark). Mit 2 Text-	100
figuren	461
P. Groth, über die theoretische und experimentelle Erforschung der Krystall-	0.11
struktur. Hierzu das Stereophotogramm Tafel VII	65
zur Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und	100
Krystallstruktur	498

<b>H.</b>	Seite
A. F. Hallimond, Krystallform von Kalium-Nickelthiooxalat $K_2(COS)_4Ni$ F. v. Hauer, Modell zur Erläuterung der Röntgenstrahleninterferenz. Mit 3 Text-	627
M. Hayakawa und T. Nakano, die radioaktiven Bestandteile des Quellsedi-	458
mentes der Thermen von Hokuto, Taiwan (Formosa)	620
M. Henglein, krystallographische Beiträge zur Kenntnis der Schwerspäte des	
Freiberger Bergreviers	531
H. Heß, über die Plastizität des Eisens	425
G. v. Hevesy, über den Nachweis der Aktiniumemanation in aktiniumhaltigen	426
Mineralien	420
lar und Wolfhagen	525
J. E. Hibsch und A. Scheit, die Drusen-Minerale des Leucitbasanits vom Eulen-	
berge bei Leitmeritz	405
J. Hiki, siehe Chikasnigé und Hiki. W. F. Hillebrand, H. E. Mervin und Fred E. Wright, Hewettit, Metahewettit	
und Pascoit, drei Calciumhydrovanadate. Mit zwei Textfiguren	209
C. Hlawatsch, Dumortierit von Weitenegg	402
über einige Mineralien der Pegmatitgänge im Gneis von Ebersdorf bei	
Pöchlarn N. Ö.	409
H. O. Hofman und C. Y. Wen, Bildungswärmen einiger Ferrokaliumsilikate	80
H. C. Holtz, über einige bei der Analyse von Platinmineralien aus dem Ural beobachtete Anomalien.	634
B. v. Horvath, die chemische Konstitution der Beauxite des Komitat Bihar.	182
M. E. Huth, siehe Vorländer und Huth.	
I. J.	
F. M. Jaeger, krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen	632
und H. S. van Klooster, Studien über natürliche und künstliche Sulfo-	
antimonite und Sulfoarsenite	621
und J. B. Menke, über die binären Systeme aus Tellur und Schwefel	CAR
und aus Tellur und Jod	615
über die Konstitution der Portlandzementklinker	607
- über die Konstitution der Portlandzementklinker. Nachtrag	607
— über reziproke Salzpaare II. Das Salzpaar $K_2Cl_2$ — $MgSO_4$ , $MgCl_2$ — $K_2SO_4$	624
W. Jakob und St. Tolloczko, chemische Analyse des Thorianits von Ceylon	196
Icole, Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Graphit und Kupfersulfür bei	001
verschiedenen Temperaturen	634
und deren optisch-aktiven Komponenten	627
B. Jezek, Whewellit vom Bruch bei Dux	191
— und A. Simek, über krystallisiertes Ferriorthoarseniat	488
A. Johnsen, das Raumgitter des Kalkspates. Mit 4 Textfiguren	148
R. A. A. Johnston, Awaruit, Almandin und Magnetit  Hexahydrit, ein neues Mineral	79 78
J. D. Irving und H. Bancroft, Geologie der Erzlager in der Nähe von Lake	10
City, Colorado	77
K.	
P. Kaemmerer, über die Interferenzerscheinungen an Platten optisch aktiver,	
isotroper durchsichtiger Krystalle im convergenten, polarisierten Lichte	412
r. Katzer, Pochit, ein Manganeisenerz von Vares in Bosnien	408
A. Kernthaler, chemische Analyse eines Topfsteines von Zöptau in Mähren .	403
Kirschner, über die Dimorphie der Ölsäure	623
E. Kittl, Experimentelle Untersuchungen über Krystallisationsgeschwindigkeit und Krystallisationsvermögen von Silikaten	610
R. Koechlin, neue Minera vorkommnisse von Königswart (Böhmen)	618 408
J. Königsberger, O. Reichenheim und K. Schilling, Bemerkung zu der	400
Abhandlung von F. Streintz und A. Wellik, über den Widerstand	
zwischen Metall und Krystall an ebenen Grenzflächen	423

Autorenregister.	653
	Seite
S. Kozu, vorläufiger Bericht über einige Eruptivgesteine Japans IV	74
E. H. Kraus, eine neue Jollysche Wage	75
F. Kretschmer, über den Chrysoberyll von Marschendorf und seine Begleiter zur Kenntnis des Epidot und Albit von Zöptau	400
St. Kreutz, piëzooptisches Verhalten von Salmiak	195
H. R. Kruyt, das Gleichgewicht Fest-Flüssig-Gas in binären Mischkrystallsystemen	623
B. Kubart, Corda's Sphärosiderite aus dem Steinkohlenbecken Radnitz-Břaz in	200
Böhmen nebst Bemerkungen über Chorionopteris gleichenioides Corda N. S. Kurnakow, siehe Nagornow, Zemčužny und Kurnakow.	398
L.	
A. Lacroix, die edelsteinführenden Pegmatite von Madagaskar	637
die Entstehung des durchsichtigen Quarzes von Madagaskar	638
— über die Korundlagerstätten von Madagaskar	635
Schiefern von Madagaskar	641
— über die Laven des tätigen Vulkans von Reunion	635
vorläufige Notiz über einige Mineralien von Madagaskar, welche als Edelsteine dienen können	639
F. B. Laney, über die Beziehungen zwischen Kupferglanz und Buntkupfererz in	009
den Kupfererzen des Virgilina-Distrikts, Nord-Carolina und Virginia .	76
V. v. Lang, krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen	642
<ul> <li>krystallographische Untersuchung von Ratanhin-Derivaten</li> <li>Lage der Absorptionsaxen im Axinit</li> </ul>	647 394
M. La Rosa, über das Schmelzen des Kohlenstoffes mittels des Joule'schen	
Effektes	431
bayrischen Grenzgebirge	520
und H. Steinmetz, über Apatit und Topas vom Epprechtstein im	
Fichtelgebirge. Mit 2 Textfiguren	468 508
M. Le Blanc und W. Schmandt, über die Krystallisation und Auflösung in	500
wässeriger Lösung.	516
H. L. de Leeuw, siehe Smits und Leeuw. E. Lehmann, Beiträge zur Petrographie des Gebietes am oberen Rio Magdalena	404
O. Lehmann, Structur und Optik großer Krystalltropfen	421
konische Strukturstörungen bei flüssigen Pseudokrystallen	421
— über Molekularstructur und Optik großer flüssiger Krystalle	421
R. Leiser, über elektrische Doppelbrechung der Gase	428
C. Leiss, Lampe für homogenes Licht. Mit einer Textsigur	168
Liebers, Krystallform des Laserpitins — $C_{26}H_{40}O_7$	646
und Fluorit im Bereiche der tieferen Temperaturen	414
über die Veränderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur	
im ultraroten Gebiete bei Steinsalz, Sylvin und Fluorit	413
G. Lincio, Einschlüsse im Granit von Roccapietra-Bassa Valseria-Italien	524 201
— über ein neues Zwillingsgesetz des Calcit	202
L. Loczka +, chemische Analyse des Pyrargyrits von Nagybánya	185
R. Loebe und E. Becker, das System Eisen-Schwefeleisen	618
M. Löw, über einen Pyrit von Bosnien	180 180
einige seltene Mineralien aus den Gruben von Vaskö, Komitat Krassó-	
Szorény	180
Th. M. Lowry, siehe Glover und Lowry. H. Löwy, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit der Gesteine	427
20 11 1 Distribition of the state of the sta	
MC.	
E. Mäkinen, Bestimmung der Alkalien in Silikaten durch Aufschließen mittelsChlorcalcium	610
. CALLUT CALCULATION	010

	Seite
E. Manasse, über die chemische Zusammensetzung einiger Mineralien der	
Cloritoidgruppe	204
Identität des sogenannten Ihleit von Elba mit dem Copiapit	205
W. Manchot und B. Heffner, über die chemische Konstitution der Titan-	200
eisenerze	640
R. Marc, über die Adsorption an Krystallen. V. Mitteilung: Über die Krystalli-	
sation aus wässerigen Lösungen	513
über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen. VI. Mitteilung.	622
und A. Ritzel, über die Faktoren, die den Krystallhabitus bedingen	515
W. Marckwald und A. S. Russel, über den Radiumgehalt einiger Uranerze. E. Marcus und W. Biltz, über die chemische Zusammensetzung des roten	432
Salztones	647
Siehe auch Biltz und Marcus.	
Fritz Matthes, die ternären Systeme Chlor-, Brom-, Jodsilber und Chlor-,	
Brom-, Jodblei	527
Ch. Mauguin, über die innere Bewegung der flüssigen Krystalle	636 420
B. Mauritz, die Zeolithe des Gabbro vom Juc-Bache bei Szvinica, Komitat	720
Krassó-Szörény, Ungarn	184
C. E. Mendenhall, siehe Watts und Mendenhall.	
D. Meneghini, siehe Bruni und Meneghini.	
J. B. Menke, siehe Jaeger und Menke. H. E. Mervin, siehe Hillebrand, Mervin und Wright.	
St. Meunier, über zwei neue französische Meteoriten im Pariser Museum, deren	
Fall nicht beobachtet wurde	636
A. R. Meyer, siehe Pirani und Meyer.	
J. Meyer, zur Kenntnis der Isomerie der drei Allozimmtsäuren	505 509
R. J. Meyer, der Nachweis und die Bestimmung des Thoriums mit Jodsäure. H. Michel, ein neues Zeolithvorkommen im böhmischen Mittelgebirge	407
F. Millosevich, neue Formen des elbaner Berylls	106
H. Mohr, eine geologisch-mineralogische Lokalsammlung im städtischen Museum	
in Wiener Neustadt	405
O. Mügge, über die Mikrostruktur des Magnetits und verwandter Glieder der Spinellgruppe und ihre Beziehungen zum Eisenoxyd	532
O. Mulert, über die Thermochemie der Kieselsäure und der Silikate	614
,	
N.	
N. N. Nagornow, isomorphe Gemische der p-Dihaloidbenzolderivate	543
, S. F. Zemčužny und N. S. Kurnakow, Fließdruck isomorpher Ge-	
mische der p-Dihaloidbenzolderivate	514
T. Nakano, siehe Hayakawa und Nakano. K. Neubauer, Daten zur Kenntnis der Silikatschmelzlösungen	184
P. Niggli, die Gasmineralisatoren im Magma	612
W. W. Nikitin, Bestimmung der Größe der Doppelbrechung	472
einige neue Apparate und Methoden der universaloptischen Untersuchung	410
0,	
Th. Ohnesorge, Calcitkrystalle aus dem Untersulzbachtale	402
In. Officesorge, Carcustystane aus dem Ontersuizbachtaie	402
P.	
M. Padoa, über das Dekacyklen und seine angebliche Eigenschaft, den Graphit	
aufzulösen	103
H. Panebianco, Breunnerit in einem Effusivgestein der Euganeen	433 390
R. Panebianco, der Isogonismus	389
Schlußfolgerungen, welche dem Theorem Le Chatelier's widersprechen	390
U. Panichi, über das Mineralvorkommen von Tiriolo (Provinz Catanzaro)	
Molybdänglanz und andere Mineralien von Bivongi und Pazzano (Provinz Reggio Calabria)	109
ACKEIO CHIADITA',	109

	Seite
W. Schnorr, über die Auflösung von Chlornatriumkrystallen in harnstoffhaltigen	000
Lösungen. Hierzu 20 Textsiguren und Tasel X	289
A. Schubnikow, über den Einfluß der Temperaturschwankungen auf die Bildung	010
der Krystalle. Mit 5 Textfiguren	261
—— über die Beziehung zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und äußerer	
Symmetrie der Krystalle	267
E. Schürmann, Titaneisen in einem Quarzeinschluß im Basalt des Finkenberges bei Bonn und seine Umwandlung in Titanit	522
R. Schwarz, über das chemische Verhalten der verschiedenen Modifikationen	0 2 20
der Kieselsäure	617
A. Serra, mineralogische Notizen über die Grube von Calabona (Alghero)	102
E. S. Shepherd, G. A. Rankin und F. E. Wright, vorläufiger Bericht über	
das ternäre System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . Eine Untersuchung über die Konstitution der Portlandzementklinker	508
A. Sigmund, Erzvorkommen im Riebeckitgranit (Forellenstein) von Gloggnitz	000
(N. Ö.) und neue Mineralfunde am steirischen Erzberg	406
A. Simek, siehe Ježek und Simek.	
H. Sirk, siehe Doelter und Sirk. F. Slavík, über die Morphologie des Samsonites	193
A. Smits, eine neue Theorie der Erscheinung Allotropie	5.15
und H. L. de Leeuw, experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie	
der Erscheinung Allotropie	516
S. Smolensky, Schmelzversuche mit Bisilikaten und Titanaten	609
W. J. Sokolow und D. N. Artemjew, direkte tabellarische Ablesung der Netz- dichtigkeiten der Krystallflächen. Nebst Ergänzungsbemerkungen von	
E. v. Fedorow	175
E. Sommerfeldt, zur Frage der Isomorphie von Kalium- und Natriumverbin-	
dungen	506
V. Souza-Brandão, über die Becke-Wright'sche Streitfrage. Mit 4 Textfiguren Stefanovitsch, siehe Uroševitsch und Stefanovitsch.	113
A. Stefl, krystallographische Untersuchungen der Bernsteinsäure, ihrer Homologen	
und Derivate. Mit 49 Textfiguren	343
H. Steinmetz, Krystallform von Hemibilirubin $C_{16}H_{20}O_3N_2$	544
, krystallographische Untersuchung einiger Nitroderivate des Benzols.	467
Mit 28 Textfiguren	401
E. Stevenson, siehe Zsigmondy, Bachmann a. Stevenson.	
H. Stobbe, Umwandlungen der Allo- und Isozimmtsäuren im Schmelzfluß und	
in krystalliner Form	50 <b>5</b>
	273
ein neues Zweikreisgoniometer, seine Anwendung und Hilfsapparate.	210
Hierzu Tafel XI	442
F. Streintz, der Widerstand zwischen Metall und Krystall	423
und A. Wellik, über den Widerstand zwischen Metall und Krystall an	423
ebenen Grundflächen	402
G. Szivessy, über den Voltaeffekt bei Krystallen	428
T.	
E. Tacconi, künstlicher Eisenrhodonit in den Schlacken von Porto Ferrajo	
(Insel Elba)	392
die Kalksteine und die Calciphyri von Candoglia im Tocetal	388
mineralogische Notizen	400
G. Tammann, jihar die Anderung den Eigenschaften den Metalle durch iber	203
G. Tammann, über die Anderung der Eigenschaften der Metalle durch ihre Bearheitung	625
zur Molekulargewichtsbestimmung krystallisierter Stoffe	506
die Stabilitätsbedingungen der beiden Krystallarten des Phenols	512
das Zustandsdiagramm des Jodsilbers	544
Siehe auch Berwerth und Tammann.	

	Seite
F. Teltscher, über einen Zusammenhang zwischen Molekularvolumen und Struktur (räumliche Anordnung der Atome im Molekül) fester chemischer Ver-	
J. Thoma, krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen St. J. Thugutt, ein Beitrag zur Mikrochemie der Dolomite der Kielce-Sandomierz-	624 645
Höhe	498 548
— über Ittnerit und Skolopsit im Lichte mikrochemischer Forschungen.  — über den Metanatrolith	197
über ein neues Vorkommen des metameren Nathroliths  über eine neue mikrochemische Reaktion des Calcits	498 497
— über den Zeagonit im Lichte der mikrochemischen Forschungen G. Toborffy, Diopside von Vaskö in krystallographischer und optischer Be-	198
ziehung	485
W. Truthe, über die binären Systeme des Kalium- und Natriumcyanids mit den entsprechenden Salzen von Ag, Cu., Zn und mit den Chloriden des	617
Kaliums und Natriums. W. Tschirwinsky, zur Frage nach der mineralogischen Natur der russischen	520
Phosphorite	543
υ.	
G. Urbain, siehe Boulanger und Urbain. Uroševitsch und Stefanovitsch, Krystallform von Chrominitrat- $Cr_2(NO_3)_6$ .	645
<b>v.</b>	
O. Veatsch, Graphit in Quarzadern	75
Al. Vendl, Analyse eines Stilbits und Chabasits aus Ungarn	181
stanzen	418
Beitrag zur Kenntnis des sgabbroidalen Eutektikums«	509 431
D. Vorländer und M. E. Huth, über den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Krystalle	518
w.	,
W. A. Wahl, Beiträge zur Chemie der Meteoriten	506
H. v. Wartenberg, zur Kenntnis der krystallinen Flüssigkeiten. Bemerkungen zu meiner Arbeit über krystalline Flüssigkeiten	419
O. P. Watts und C. E. Mendenhall, über das Schmelzen von Kohle R. H. Weber, die Magnetisierbarkeit der Oxyd- und Oxydul-Salze der Eisen-	430
W. H. Weed, Kupferlager der Appalachian States	429
R. Wegscheider, Notiz über die Hydrate des Natriumkarbonats	608
küle und das Magneton	429
Wen, siehe Hofmann und Wen. Fred. E. Wright, über den Durchgang des Lichtes durch inaktive durchsichtige	
Krystallplatten mit besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen im konvergenten polarisierten Lichte	403
und Wright.  J. B. Wrzesnewsky, über die Schmelzbarkeit und den Fließdruck isomorpher Salzgemische	611
Groth u. Kaiser, Zeitschrift f. Krystalloge, LIV.	

	Seite
G. Wulff, Apparatur zur Krystallröntgenogrammetrie. Mit 2 Textfiguren	59
flüssigen Phase von Paraazoxyphenetol«	447
Magnesiumsalze	640
<b>Z.</b>	
F. Zambonini, über die Anwendbarkeit des Uran- und Bleigehaltes einiger Mineralien auf die Bestimmung des Alters der sie enthaltenden Ge-	
steine	105
, Baddeleyit und Pyrrhit vom Monte Somma	104
K. Zimányi, Arsenopyrit und Bournonit von Rozsnyó. Hierzu Tafel XIII	578
G. Zinke, experimentelle Untersuchungen an einigen Metasilikaten	522
R. Zsigmondy, W. Bachmann und E. F. Stevenson, über einen Apparat zur	
Bestimmung der Dampfspannungisothermen des Gels der Kieselsäure.	613

## Sachregister.

Absorption, in Chrom u. Mangan 414. - ultraroter Strahlen 415. Absorptionsaxen, im Axinit 394. Acetbromanilid, Krystallf. 632. Adsorption, v. Farbstoffen d. Krystalle 543. Ätzfiguren, Einfluß d. Geschwindigkeit d. Bildung 638.

Aggregatzustand, Übergang fest-flüssig 422. Aktiniumemanation, Nachweis 426. Aktinolith, Wassergehalt 616.

-, Greiner, optische Konstanten 3.

Kragerö, "
, Mineral Hill (Pennsylv.), Analyse 97.

, Pierrepont(Neuyork), optische Konstanten 3.

-, Russel, optische Konstanten 3. Alait, viell. ident. m. Hewettit 226.

Albit, Darstellung 512.

-, Bom Jesus das Meiras, Eigensch., Vork. 601.

Allotropie, Erklärung 515, 516. Alloxananhydrid, Krystallf. 620.

Almandin, Hoole Canyon (Canada), Analyse

-, Lafayette (Pennsylv.), Analyse 97. , Rocksville Altersbestimmung, v. Gesteinen 405. Aluminium-Lithium-Silikate, Schmelzvers.

Aluminiumoxyd, System  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ 

Alumosilikate, künstliche 608.

Alunogen, Schoole Lane (Pennsylv.), Analyse

-, Vigneria (Elba), Vork., Eigensch., Analyse 207.

Amblygonit, Königswart, Vork., Eigensch.

o-Amidobenzoësäure, Krystallf. 492. Ammoniumcarnallit, Bezh. zu Kaliumc. 540. Ammoniumiridiumchloridmonohydrat, Krystallf. 637.

Ammoniumnitrat, Umwandl.-Temp. 431.

Ammoniumrhodanid, Mischkrystalle mit Kaliumrh., Fließdruck 611.

Ammoniumrhodiumchloridmonohydrat, Krystallf. 637.

Ammoniumsulfat, Deformation 528.

Amorphe Flüssigkeiten 422. Amphibol, Umw.-Produkt, Egan (Quebeck), Analyse 79.

Analcim, Darstellung 512.

---, Thermochemie 615. , Juc Bach (Ungarn), Vork. 484.

Andalusit, Darstellung 542.

Andesin, Verhalt. zu Orthoklas 401. Andradit, St. Peters (Pennsylv.), Analyse 97. Anglesit, Bivongi (Calabrien), Vork., Krystallf. 409.

-, Nebida, Monte Poni, Krystallf. 203.

-, Sardinien, Krystallf. 203. Anglesobaryt, Hokuto 620.

Anisotrope Flüssigkeiten, Schwarmtheorie 447.

Anlegetheodolitgoniometer 283.

Anorthit, Ausscheidungstemperatur 508. -, Krystallisationsvermögen 649.

-, Tarumaivulkan, Krystallf., Analyse 74. Anschleifen, von Krystallflächen 456. Antimonit, Spannungseffekt 426.

Apatit, künstlicher, Eigensch. 79.

-, Epprechtstein, Krystallf. 468. Mc. Kinneys Steinbr. (Pennsylv.), Analyse 460.

-, Sunk, Vork., Krystallf. 461. Apophyllit, Clarks Steinbruch (Pennsylv.),

Analyse 98. -, Hegeberg (Böhmen), Vork. 408.

-, St. Peters (Pennsylv.), Analyse 98. umgewandelt, Mc. Kinneys Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 98.

Apparat, zur Best. d. Dampfspannungsisothermen 643.

Apparate, neue krystallographische 173. -, zur universalopt. Unters. 440.

Apparatur zur künstl. Röntgenogrammetrie

Aquamarin, Lichtkreise 525.
Aragonit, Kajántó, Vork., Krystallf., Zusammens. 487.

Arsenomiargyrit, Darstellung 624. Arsenopyrit, Rozsnyó, Krystallf. 578. Auflösung in wässerig. Lösungen 546. — von NaOf in harnstoffhaltigen Lösungen

289.

Aufstellung, richtige, der Krystalle 470. Augit, Darstellung 528.

Auslöschungsrichtungen, Messung 455. Awaruit, Hoole Canyon (Yukon), Analyse 79.

Axinit, Adsorptions axen 394.

—, Nickel Plate Mountain (Brit. Columbien),
Analyse 79.

p-Azoxyanisol, innere Reibung 546. p-Azoxyphenetol, , , , 546.

### B

Babo, Gesetz von, und Elektronentheorie

Baddeleyit, Somma, Vork., Krystallf. 404. Bariumsilikat, Gemisch mit *MnSiO*<sub>3</sub> 508. Baryt, Kajántó, Vorkommen 487.

—, Nürschan, Krystallf. 466. Basalt, Habichtswald 526.

-, Hessische Senke 525.

-, Langer Berg b. Fritzlar 526.
--gesteine, Medvesgebirge 485.

Beauxit, Bihar (Ungarn), Zusammens. 482. Becke-Wrightsche Streitfrage 443.

Benzoylbenzoësäureäthylester, Krystallf. 646.

Benzoylchlorbenzoësäuremethylester, Krystallf. 646.

Bernsteinsäure, Krystallf. 848.

Bernsteinsäureanhydrid, Krystallf. 859. Bernsteinsäureïmid, Krystallf. 865.

Beryll, Lichtkreise 525.

-, Bom Jesus das Meiras, Vork., Krystallf.

-, Broad and Olneysts (Pennsylv.), Analyse 97.

-, Chester City (Pennsylv.), Analyse 97.

-, Elba, Krystallf. 106.

---, Königswart, Vork., Eigensch. 408.

—, Smedley farm (Pennsylv.), Analyse 97. Binare Mischkrystallsysteme, Gleichgew. fest-flüssig-Gas 623.

- Systeme: Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

-Al<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; LiAlO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 646. Biotit, Konstitution nach Asch 544. -, Easton (Pennsylv.), Analyse 99.

Syenit Ridge (Pennsylv.), Analyse 99.
 umgewandelt, Chestunt Hill (Pennsylv.),

Analyse 99.

Bisilikate, Schmelzversuche 508, 609. Bititanate, Schmelzversuche 609. Blei, Altersbest. d. Bleigehalt 405. Bleibromid, System PbBr<sub>2</sub>—PbCl<sub>2</sub>—PbJ<sub>2</sub>

Bleiglanz, Bivongi (Calabrien), Vork. 409.

Bleiglanz, Rozsnyó, Vork. 580.

-, Pseudomorphose nach Cerussit, Monte Poni 203.

Borsäure, in d. Kalilagerstätten 542. Bournonit, Oradna, Krystallf. 480.

-, Rozsnyó, Krystallf. 580. Brandisit, Tiriolo, Analyse 408.

Brechungsexponent, Veränderung m. d. Temperatur 443.

Breunerit, Euganeen, Vork. 891. Brochantit, Vaskö, Krystallf. 480.

Bromjodbenzol, Mischbarkeit mit Benzolderivaten 543.

Bromnitrobenzol, Krystallf. 469, 474, 477. Bronzit, Krystallisationsgeschwindigkeit 649.

Bronzitfels, Radautal 476.

Buntkupfererz, Bez. z. Kupferglanz 76.

### C.

Cadmiumchlorid, System CdCl<sub>2</sub>—KCl—NaCl 535.

Calafatit, Vork., Eigensch. 80.

Calciummetasilikat, Schmelzpunkt 398. Calciumoxyd, System  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 

508. Calciumwolframat, Leuchtvermögen 547. Camphercarbonsäureamid, Krystallf. 629.

—-piperidid, Krystallf. 629.

Camphersäureanhydrid, Krystallf. 627.

---imid, Krystallf. 628.

--nitrobenzylimid, Krystallf. 628. Cancrinit, Zusammens., Entstehung, Zers.

-, Brevig, Analyse 519.

—, Särna, Analyse 519. Carnallit, Dissoziation 625.

Celsian, Candoglia, Krystallf. 388.

Ceriumselenattetrahydrat, Krystallf. 407. Cerussit, Val Fontana, Krystallf. 404.

-, Pseudomorphosen nach Bleiglanz, Monte Poni 203.

Chabasit, Clarks Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 98.

-, Hegeberg (Böhmen), Eigensch. 407.

-, Lenni (Pennsylv.), Analyse 98. -, Sátoros 484.

Chalcedon, Klausenburg, Vork. 487.

Chemische Konstitution u. Krystallstruktur 498.

Chlorbenzoylbenzoesäuremethylester, Krystalif. 646.

Chloritoidgruppe, Analyse 204.

Chlorjodbenzol, Mischbarkeit mit Benzolderivaten 543.

Chlornitrobenzol, Krystallf. 469, 470, 474. Chlorsilber, Absorption von Farbstoffen 546. Chrom: Dispersion, Absorption f. d. Spektrum 444.

Chrominitrat, Krystallf. 645.

Chromverbindungen, Magnetisierbarkeit 430.

Chrysoberyll, Marschendorf, Vork., Eigenschaften 400.

Citraconsäureanil, Krystallf. 385.

-imid, Krystallf. 373.

Cölestin, Hosszúvölgy, Vork. 187. Copiapit, ist efbaner Ihleit 205.

Cordieritpinit, Düllenberg, Vork., Eigenschaft 520.

Covellin, Synthese 76.

-, Big Coon Mine, Vork. 76.

Cyanit, Copes Bridge(Pennsylv.), Analyse 96. -, Moores (Pennsylv.), Analyse 96.

Dampfspannung, Isothermen, des Kieselsäuregels 643.

Deformationen mimetischer Krystalle 528. Dekacyclen, Unlösl. von Graphit in D. 103. Densivolumeter 636.

Desmin, Darstellung 512. -, Csódiberg, Analyse 181.

Deweleyit, Tuge Hunt (Pennsylv.), Analyse 400.

Diabase, Bruchberg-Acherzug 179.

Diacetylaminoterephtalsäuredimethylester, Krystallf. 643.

Diamant, elektrische Leitfähigkeit 395.

-, Genesis 74.

-, Struktur 563.

-, Verh. gegen ultrarote Strahlen 415.

-, Wärmeleitfähigkeit 412.

-, Olive Mountain (Brit. Columbien), Vork. 79.

Dibenzoat von Dimethyläthylenglykol, Krystallf. 432.

Dibromacetanilid, Krystallf. 632.

--anilin, Krystallf. 633.

--- benzamid, Krystallf. 633.

--benzol, Mischbarkeit mit Benzolderivaten 543.

--benzophenon, Krystallf. 633.

-tetramethylorcin, Krystallf. 642. Dichlorbenzol, Mischbarkeit mit Benzol-

derivaten 543.

Dichte, Bestimmung 636.

Bez. zum Brechungsexponenten 184. Diëlektrizitätskonstante, und Leitfähigk. d. Gesteine 427.

Dihaloidbenzolderivate: Mischbarkeit 513. Fließdruck 514.

Dijodbenzol, Mischbarkeit mit Benzolderi-

vaten 513. Dilactylsäure und Mg-Salze, Krystallf. 640. Dimethylalloxananhydrid, Krystallf. 626.

--aminoterephtalmethylestersäure, Krystallf. 644.

— — -säuredimethylester, Krystallf. 643. - -bernsteinsäure, Krystallf. 346, 348, 349.

— — —-anhydrid, Krystallf. 367.

— — —-imid, Krystallf. 366, 367. — — —-anil, Krystallf. 379, 380.

- - diäthylbernsteinsäure, Krystallf. 354.

Dimethyldiäthylbernsteinsäureanhydrid, Krystallf. 362.

-- - anil, Krystallf. 383.

— — — — -dinitril, Krystallf. 357.

— — — -imid, Krystallf. 370. Dinitrobenzoësäure, Krystallf. 495, 496, 497.

----benzol, Krystallf. 467.

-phenol, Krystallf. 487-490. Diopsid, Ausscheid.-Temperatur 508.

-, Baileys (Pennsylv.), Analyse 97. -, Easton (Pennsylv.), Analyse 97. -, Madagaskar, Eigensch. 639

Vanartsdalen Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 97.

-, Vaskö, Krystallf. 485.

Diopsid-Hedenbergit, Darstell. 523. -, Krystall.-Geschwindigkeit 649.

Diphenylsulfid, isomorph mit Phenylsulfid usw. 642.

--selenid, isomorph mit Diphenylsulfid usw. 642.

--tellurid, isomorph mit Diphenylsulfid usw. 642.

Dipicolinsäure, Krystallf. 645. Dispersion, des Quarzes 443.

in Chrom u. Mangan 414.

Dissoziation, krystallwasserh. Salze 625. Disthen, Copes bridge (Pennsylv.), Analyse 97.

Moores (Pennsylv.), Analyse 97.

Dolomit, Bom Jesus das Meiras, Vork., Krystallf. 596.

-, Kielce, mikrochem. Unters. 498. eisenhaltig, Simplon-Tunnel, Vork.,

Eigensch., Analyse 201. Doppelbrechung, elektrische, der Gase 428.

magnetische, i. einer Flüssigkeit 429.
 Bestimmung 172.

, konoskop. Bestimmung 405. Druckwirkungen, Presse zum Erzeugen 285. Dumortierit, Weitenegg, Eigensch. 402. Dünnschliff, Best. d. Doppelbrechung 405.

Dysodil, Castellar del Riu, Eigensch. 200.

### E.

Eis, Modifikationen 620.

-, Plastizität 425.

Eisen-Schwefeleisen, Mischkryst. 618.

-glanz, Elba, krystallogr. Beobachtungen 392.

-- gruppe, Magnetisierbarkeit d. Salze 429.

--- -oxyd, Beziehungen zu Magnetit 532.

--- oxydul, Best. in Silikaten 609.

--- rhodonit, Porto Ferrajo, Eigensch., Analyse 392.

Elektrische Doppelbrechung der Gase 428. Elektronentheorie d. Mischkrystalle 425. Epidot, Konstitution nach Asch 544.

-, Clarks Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 98. , Kobers Kupfermine (Pennsylv.), Analyse

98.

Epidot, Marble Mountain (Pennsylv.), Ana--, Perkasie (Pennsylv.), Analyse 98.

Sulzbachtal, Wassergehalt 616.
 Torregiotal, Krystallf. 101.

-, Zöptau, Vork., Eigensch. 400. Epsomit, Lafayette (Pennsylv.), Analyse 100.

-, Sonnenburg-Tunnel 390.

Eruptivgesteine, Brocken 476.

-, Japan 14.

Erzlager, Lake City (Colorado), Geologie 77. Essexit-Theralith Gesteine, Deutschland 179.

### F.

Farben, Einfluß von Strahlen 394. selbstleuchtende 517. Farbstoffe, Adsorption durch Krystalle 513. Fasergyps, Lichtkreise 525. Fassait, Candoglia, opt. Unters. 388. -, Tiriolo, Vork., Krystallf. 109. Faujasit, Darstell. 512. Feldspat, Aufschließung 640.
—-glas, Thermochemie 645. Fensterglas, Wärmeleitfähigkeit 412. Ferriorthoarseniat, Eigensch., Krystallf. 188. Ferrisulfate, chem. Unters. 427. Ferrocalciumsilikate, Bildungswärme 80. Feste Lösungen zw. Metallen 403, 440. Fibroferrit, Elba, Eigensch., Analyse 208. Fließdruck der Dihaloidbenzolderivate 514. - isomorpher Salzgemische 611. Fluor, Bestimmung 642. -- apatit, im russischen Phosphorit 522. Flüssige Krystalle 420.

-, Doppelbrechung 543. -, innere Bewegung 636. , Zirkularpolarisation 636.

Flüssige Pseudokrystalle, Strukturstörungen 421. Flüssigkeiten, krystallinische 422.

-, magnetische Doppelbrechung 429. , isotrope u. Schwarmtheorie 417. Flußspat, Brechungsexponent u. Temperatur 443.

optischer Temperaturkoëffizient 414. Franklinit, Mikrostruktur 533.

Galafatit, Vork., Eigensch. 80. Gase, elektr. Doppelbrechung 428. Gasmineralisatoren, im Magma 612. Gesteine, Diëlektrizitätskonstante u. Leitfähigkeit 427. Glasuren, selbstleuchtende 5. Glimmer, Konstitution nach Asch 584. -, sieben Analysen von versch. Fundorten in Pennsylv. 99. Glockerit, Germantown (Pennsylv.), Analyse 400. Glutarsäure, Krystallf. 355.

- - anhydrid, Krystallf. 364.

--- anil, Krystallf. 884.

Glutarsäureïmid, Krystallf. 372. Gneiß, Verwitterung 517. Goethit, Capo d'Arco, Vork., Analyse 207. -, Vaskö, Krystallf. 181. Gold, Anderung durch Bearbeitung 625. - Bildung fester Lösungen mit Cu 110. -, Legierungen mit Silber 612. Goldlagerstätten, Einfluß v. Mn-Verbindungen 74. Goldschmidtit, Analyse 204. Goniometer, Anlegetheodolitg. 283. —, neues zweikreisiges 442. Granat, Lichtkreise 524. -, Bom Jesus das Meiras, Vork., Eigenschaft 604. -, Pennsylvanien, fünf Analysen 97. Granit, Rocca Pietra, Einschlüsse 521. Graphit, Unlöslichk. in Decacyklen 403. -, Wärmeleitsähigkeit 634. in Quarzadern 75.

Grossular, Leiperville (Pennsylv.), Analyse 97. Gyps, Verh. gegen Wasser 200.

-, Vaskö, Krystallf. 180. Gyrolith, Darstellung 512.

H. Halotrichit, Sonnenburg-Tunnel, Analyse 394. Hämatit, Bom Jesus das Meiras, Vork., Krystallf. 593. Hämoglobin, Krystallf. 81. Hemibilrubin, Krystallf. 544. Heulandit, Thermochemie 615. -, Eulenberg, Krystallf. 405. -, Neubauerberg, Eigensch. 409. Hewettit, Vork., Eigensch., Analyse 209. Hexachlorathan, thermische Analyse 635. Hexahydrit, Vork., Eigensch., Analyse 78. Hexit-Pentit-Theorie 538. Homogenes Licht, Lampe 168. Hornblende, opt. Unters. v. 18 versch. Vork. 1. -, Atna, Krystallf. 204.

-, Bilin, opt. Unters. 11.

 Cornwall (Neuyork), opt. Unters. 3.
 Edenville (Neuyork), opt. Unters. 3. -, Grenville (Canada), opt. Unters. 11. -, Monte Somma, opt. Unters. 3.

, Renfrew (Canada), opt. Unters. 3. Howlit, Lange (Calif.), Eigensch., Analyse 78. Hydrothermale Silikate 511. Hypersthen, Krystallis.-Geschwindigk. 619.

### I. J.

Jamesonit, Darstell. 621. Jarosit, Ćapo d'Arco u. Capo Calamita,Vork., Eigensch., Analyse 207.Idokras, Tiriolo, Krystallf. 108. Vesuv, Krystallf. 201. Ihleit, Elba, ident. m. Copiapit 205. Ilmenit, Konstitution 640.

Inosit, Krystallf. 630.

--- chlorhydrinpentaacetat, Krystallf. 630.

--- hexaacetat, Krystallf. 630.

Interferenzerscheinungen, an opt. aktiv. Krystallen 442.

Jod, binares System J-Te 615.

Jodblei, ternär. System  $PbJ_2$ — $PbBr_2$ — $PlCl_2$  527.

Jodnitrobenzol, Krystallf. 470, 472, 474. Jodsäure, Nachweis von Th mit J. 509. Jodsilber, Zustandsdiagramm 544.

-, ternares System AgJ-AgBr-AgCl 527.

Jonium, Hokuto 620.

Joulescher Effekt u. Kohlenstoff 430. Iridium-Alkalichlorosalze, Isomorphie mit Rh-Verb. 636.

Isogonismus 389.

Isomerie 432.

- der Zimmtsäuren 505.

Isomorphie ungewöhnl. Gruppen 634.
— von K- u. Na-Verbindungen 506.
lttnerit, mikrochem. Unters. 497.

### K.

Kainit, Dissoziation 623.

Kalisalpeter, Krystallisat. u. Auslösung 622. Kaliumbromid, Mischkrystalle mit KCl u. KJ, Fließdruck 644.

Kaliumcarnallit, Bezieh. zu Ammonium-

carnallit 540.

Kaliumchlorat, Deformation 530.

Kaliumchlorid, Struktur 568.

- -, Mischkrystalle mit KBr u. KJ, Fließdruck 644.
- —, Mischkrystalle mit KCy, Fließdruck 647. —, reziprokes-Salzpaar  $K_2Cl_2$ — $MgSO_4$  624.
- —, ternäres System KCl-CdCl2—NaCl 535. Kaliumcyanid, binäre Systeme mit NaCy, AgCy, CuCy, ZnCy2, KCl, NaCl 617.

--- dichromat, Krystall. einer Kugel 474.

- - faujasit, Darstellung 512.

- --jodid, Mischkryst. mit KBr u. KCl,
  Fließdruck 644.
  --iridiumchloridmonohydrat, Krystallf.
- --- iridiumchloridmonohydrat, Krystallf. 637.
- -- lagerstätten, Vork. von Borsäure 512.
- —-nephelinhydrat, Darstell. 512. —-nickelthiooxalat, Krystallf. 627.

--- oxybenzoat, Krystalif. 104.

---pektolith, Darstell. 512.

- ---rhodanid, Mischkryst. mit NH<sub>4</sub>CyS u. RbCyS 614.
- ---rhodiumchloridmonohydrat, Krystallf.

- , reziprokes Salzpaar K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—Mg Cl<sub>2</sub>
  624.
- —, Pleochroismus gef. Kryst. 639.
  —-verbindungen, Isomorphie mit Na-
- Verb. 506. Kalke, bituminöse und ihre Mineralien, Klausenburg 486.

Kalksandstein, Chemie 548. Kalksilikat, Darst. 528. Kalkspat, Ätzfiguren 638.

—, chemische Reaktionen 197.
—, langwellige Reststrahlen 414.

-, Raumgitter 148.

—, Zwillingsgesetz, neues 202.
—, Calabrona, Krystallf. 403.
—, Diosgyör, Krystallf. 520.
—, Klausenburg, Krystallf. 487.

Klausenburg, Krystalif. 187.
Lange (Calif.), Krystalif. 78.
Lanternatal, Krystalif. 401.

Limburg a. d. Lahn, Krystallf. 523.
 Untersulzbachtal, Eigensch. 402.
 Kamazit, Verh. d. Neumannschen Linien

39**5, 612.** Kaolin, Zettlitz, Wassergeh. 616.

Kathodenstrahlen, Einwirk. auf einige Mineralien 396.

Keratophyr, Harz 479.

Kern von p-Azoxyphenetol 447.

Kieselsäure, chem. Verh. beim Auflösen 617.

Lösung i. d. Gewässern 641.Thermochemie 614.

-, ternäres System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>
508.

—-gel, Dampfspannungsisothermen 643. Kieselzinkerz, Vebberothgrube (Pennsylv.), Analyse 98.

—, Wheatleygrube (Pennsýlv.), Analyse 98.

Klinoënstatit, Darst. 523.

—, Rio Magdalena 404.

Kobaltverbindungen, Magnetisierbark. 430. Kohle, üb. d. Schmelzen 430.

Kohlensäure, Bestimm. in Mineralien u. Gesteinen 649.

Kohlenstoff, Schmelzen mitt. d. Jouleschen Effekts 430, 434.

Kolloide, Schmelzwärme 422. Kolophonsäure, Krystallf. 626.

Konische Strukturstörungen bei flüssig. Pseudokryst. 424.

Konstitution, chemische, u. Krystallstruktur 498.

Kontaktgesteine des Brockens 178. Koordinatentheorie, Wernersche 681. Kornerupin, Madagaskar, Eigensch. 689.

Korund, Ceylon, Lichtkreise 525.

—, Madagaskar, Vork., Krystallf. 635.

Kräfte, thermoëlektrische, beim Übergang fest-flüssig 422.

Kraftfeld, magnetisches, Einfluß auf krystallin. flüss. Substanzen 448.

Kryophyllit, Konstitution 584.

Krystallberechnung, Ausdruck d. doppelten Transformation d. Symbole 175.

-, Formeln f. d. System d. Zonalberechnung 175.

 Methode d. Berechnung v. einfachsten Symbol d. Fläche 174.

-, sphärische Koordinaten d. Kr.-flächen nach d. Verschiebung 475.

Krystallbildung, Einfluß der Temperaturschwankungen 264.

Krystalle, Adsorption v. Farbstoffen 543. -, Interferenzerscheinungen an opt. aktiven Kr. 412.

-, Kriterium f. richtige Aufstellung 170

-, mimetische, Deformationen 528. -, Versuche mit K. in Kugelform 470.

-, Voltaëffekt 423.

-, Volumenänderung beim Schmeizen 624.

-, Wärmeausdehnung 621. -, Wärmeleitsähigkeit 412.

-, Widerstand zw. K. u. Metallen 423.

-, flüssige 420.

- -, Charakter der Doppelbrechung 513. - -, Molekularstruktur u. Optik 421

Krystallglasuren, Mikrostruktur 517.

-habitus, Beeinflussung 515.

Krystalline Flüssigkeiten 419.

Krystallinische Flüssigkeiten 422. - flüssige Substanzen, Einfluß d. Magantfeldes 448.

Krystallisation aus wässerigen Lösungen 622.

- zwischen zwei Sphären 173.

Krystallisationsgeschwindigkeit, Verminderung als Adsorptionserscheinung 622.

-, Verminderung durch fremde Stoffe 512.

- von Silikaten 618.

Krystallisationsverlauf im Labradoritnorit

Krystallisationsvermögen von Silikaten 648. Krystallisierte Stoffe, Molekulargew.-Bestimmung 505.

Krystallkugeln, Lichtkreise u. Lichtknoten an K. 524.

Krystallographische Apparate, neue 273.

- Beschreibung, emfachster Gang 17. Projektionen, neue 53.

Krystallstruktur 547.

-, Abbildung durch Vektoranalyse 474.

- u. chemische Konstitution 49&

- u. Molekularvolumen 62%

-, theoretische und experimentelle Erforschung 65.

-, Leucit 390.

-- - symmetrie, Bez. zu Wachstumsgeschwindigkeit 267.

- -träger f. Totalreflektometer 273. - -tropfen, Struktur u. Optik 424.

- - zeichnungen, Pause dafür 287.

Kugeln, Versuche mit Krystallen in Form v. K. 470.

- v.  $K_2Cr_2O_7$ , Krystallisation 174.

Kupfer, Anderung durch Bearbeitung 625. -, Bildung fester Lösungen mit Gold 440: mit Nickel 408.

- - glanz, Rozsnyó, Verk. 582.

- Virgilina, Bez. zu Buntkupfererz 76.

- - lager, Appalachian States 77.

- - mangan, Anderung durch Bearbeitung 625.

Kupfersalz des Nitrosomethylpyrazolidons Krystallf. 517.

- -sulfür, Wärmeleitfähigkeit 634.

Labrador, Ausscheidungstemperatur 508.

-, Konstitution 342.

- -norit, Napp, Zusammens., Krystallisationsfolge 509.

Lampe f. homogenes Licht 468.

Laserpitin, Krystallf. 647.

Leven, Reunion 635.

Le Chatelier, Theorem von 390.

Leitsthigkeit, elektrische, des Diamanten 395.

und Dielektrizitätskonstante der Gesteine 427.

Lepidomelan, Clarks Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 99.

Leucit, Konstitution 541.

---, Krystallisationsgeschwindigkeit 619.

-, Struktur 390. -, Thermochemie 645.

Licht, homogenes, Lampe 468.

-, -, Durchgang durch inaktive Krystallplatten 403.

- -brechungsexponent, Bez. zur Dichte 189.

- -empfindlichkeit des Selens, Ursache 426.

- -knoten an Krystallkugeln 524. - -kreise an Krystallkugeln 524.

Limonit, D. Hinters Grube (Pennsylv.), Analyse 400.

Linarit, Reaveo Group (Brit. Col.), Krystallf... Eigensch. 79.

Lithiumaluminiumsilikate, Schmelzversuche 616.

Löslichkeit, experimentelle Feststellung 142. Lotrober sparat, neuer, 402.

czsche Wasserbestimmung, Ludw. Verb .....646.

Lünebur #8e 648.

### M.

Magnesit, Bom Jesus das Meiras, Vork., Krystallf. 594.

Magnesiumchlorid, reziprokes Salzpaar  $MgCl_2$ - $K_2SO_4$  624.

Magnesiummetasilikat, Mischkrystalle mit Mn-Metasilikat 508.

Magnesiumsulfat, reziprokes Salzpaar  $MgSO_4$ - $K_2Cl_2$  624.

Magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten 429.

-s Kraftfeld, Einfluß auf krystallinischflüssige Substanzen 448.

-r Moment der Moleküle u. Magneton

Magnetisierbarkeit der Oxyd- u. Oxydulsalze der Eisengruppe 429. Magnetit, Mikrostruktur 532.

Magnetit, titanhaltiger, Malencotal, Krystallf. 400

-, Hoole Canyon (Yukon), Vork., Dichte 79.

Magneton 429.

Manandonit, Vork., Analyse 638.

Mangan, Dispersion u. Absorption 414. - - metasilikat, Mischkryst. mit Ba-Metasilikat 504.

— — Mg-Metasilikat 508.

- -verbindungen, Einfluß auf Goldlagerstätten 74.

-. Magnetisierbarkeit 430.

- -erzlagerstätten, Godinesd 483.

Martit, Bom Jesus das Meiras, Vork., Krystallf. 594.

Masonit, Natick, Analyse 205.

Maucherit, Vork., Eigensch., Analyse 483. Mesaconsäure, Krystallf. 356.

Mesolith, Jucbach (Ungarn) 481. , Tiriolo, Vork., Analyse 108.

Metahewettit, Vork., Eigensch., Analyse 909

Metalle, Veränderung durch Bearbeitung 625.

-, Krystallisation 638.

Widerstand zw. M. u. Krystall 423. Metallische Mischkrystalle, Elektronentheorie 425.

Metallographische Untersuchungen üb. d. System S-Te 511.

Metanatrolith, Vork., Eigensch. 196. —, Litchfield, Vork., 198.

Metasilikate, experimentelle Unters. 522. Metavoltin, Solfatara, Vork. 389.

Meteoreisen, Brandzone 395, 642.

-, Darstell. 403.

-, Okauo, Analyse 648. Meteoriten, Chemie 506.

-, zwei neue 686.

-, Hedschas, Analyse 644.

Meteorsteine, Klassifikation 80. Methylaminoterephtalsäuredimethylester,

Krystallf. 644.

Miargyrit, Darstellung 621.

Mikroklin, Johnsons Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 96.

Vanartsdalen Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 96.

Mikrostruktur v. Krystallglasuren 517.

d. Magnetits 532.

Millerit, Cetine di Cotorniano, Vork. 206. Mimetische Krystalle, Deformationen 528. Mineralassoziation v. Standp. d. Phasenregel 540.

- -färbungen, Natur 397.

- -lagerstätten, Entstehung d. Bakterien

Mischkrystalle, binare 623.

-, Theorie 628.

metallische, Elektronentheorie 425. Moleküle, magnetisches Moment 429. Molekulargewicht, Bestimmung 505.

Molekularstruktur flüssiger Krystalle 424. -volumen u. Struktur 624.

Molybdänglanz, Bivongi, Vork. 409. Monazit, Bom Jesus das Meiras, Vork., Krystallf. 596.

Monobrompentamethylorcin, Krystallf. 643. Monomethylalloxananhydrid, Krystallf. 626. Muskovit, Darstellung 512.

-, Konstitution 544.

. Jakob Swaynes Farm (Pennsyly.), Analyse 96.

-, Sibirien, Wassergehalt 616.

-, Syenit Ridge (Pennsylv.), Analyse 96.

### N.

Natriumchlorid. Aufl. in harnstoffhalt. Lösungen 289.

Mischkrystalle mit KCy, AgCy, CuCy, ZnCy2, KCl, NaCy 617.

-, ternares System NaCl-CdCl2-KCl 535. -cyanid, Mischkrystalle mit KCy, Ag Cy,

CuCy, ZnCy2, KCl, NaCl 617. - -karbonathemipentahydrat, identisch mit Thermonatrit 608.

- - pektolith, Darstellung 542.

-verbindungen, Isomorphie mit K-Verb.

Natrolith, Thermochemie 645.

-, Jucbach (Ungarn) 181. -, Lenni (Pennsylv.), Analyse 98.

Neocolemanit, Vork., Eigensch., Analyse

Nephelin, Krystallisationsgeschwindigk. u. -vermögen 619.

-, Madagaskar, Vork. 691.

- -hydrat, Darstellung. 512. Nephrit, Syenite Ridge (Pennsylv.), Analyse 97.

Neumannsche Linien, Verhalt. im erhitzten Kamazit 395, 612.

Nichtmetalle, Wärmeleitfähigkeit 440.

Nickel, feste Lösungen mit Cu 103. -verbindungen, Magnetisierbarkeit 480.

Nitrobenzoësäure, Krystallf. 494, 498. - -benzophenon, Krystallf. 633.

- - chlorbrombenzol, Krystallf. 484.

- - dichlorbenzol, Krystallf. 480.

- phenol, Krystallf. 484.

Okenit, Hegeberg, Eigenschaften 407. Oligoklas, Darstellung 512.

-, Konstitution 542.

-, Gillespies Mill (Pennsylv.), Analyse 96.

Twedstrand, Lichtkreise 525.

Olivin, Krystallisationsgeschwindigkeit 619. Ölsäure, Dimorphie 628.

Opal, Kajantó, Vork. 187. Optik, v. Krystalltropfen 424.

Optische Axen, Messung d. Winkels 453.

-, Orientierung 458.

- Temperaturkoëffizienten 444.

Orientierung optisch zweiaxiger Krystalle

Ornithinmonopikrat, Krystallf. 543. Orthoklas, Darstellung 512.

-, Krystallisationsvermögen 619.

-, Thermochemie 615.

-, Verhalt. zu Andesin 401.

-, Lenni (Pennsylv.), Analyse 96.

-, Madagaskar, Eigensch. 639. - Rockeville (Pennsylv.), Analyse 96.

Ottrelith, Fenouillet, Analyse 205. -, Ottrez, Analyse 205.

Oxalsaure, Krystallisation u. Auflösung 622.

Paraazoxyphenetol, krystallinisch-flüssige Phase 417.

Parameter, topische u. Stereo-Hexit-Pentittheorie 587.

Pascoit, Vork., Eigensch., Analyse 209. Pegmatite, Madagaskar, edelsteinführende 637.

-, Maine 76,

Pegmatitgänge, Ebersdorf, Mineralien 409. Pektolith, Darstellung 542.

Pentit-Hexit-Theorie 538.

- u. topische Parameter 587. Phasenregel u. Mineralassoziation 510. Phenol, Stabilitäts-Bedingungen 512.

- -oxyd, Isomorphie m. Diphenylsulfid 642.

Phenolith, Marienberg-Sternberg 899.

Phillipsit, Eulenberg, Krystallf., Analyse 405.

-, Neubauerberg, Vork. 409.

Phosgenit, Monte Poni, Krystallf. 203. Phosphor, Konstitution 546.

Phosphorite, Rußland 520.

Photochemische Untersuchung v. Se-Te

Piemontit, Jacks Mountain (Pennsylv.), Analyse 98

Plagioklase, Konstitution 543. Plagionit, Darstellung 621.

Plastizität des Eises 425.

Platinmineralien, Analyse 634.

Pöchit, Vareš, Vork., Eigensch. 408.

Podolit, Rußland 521. Polonium, Hokuto 620.

Polymorphie 482.

Portlandzementklinker, Konstitution 508,

Prehnit, Wassergehalt 616.

-, Rockhill (Pennsylv.), Analyse 98.

-, Tiriolo, Vork. 108.

Presse f. Druckwirkungen 285.

Projektion, neue krystallographische 53.

-, stereographische 474. Proustit, Darstellung 621.

Pseudokrystalle, konische Strukturstörungen 42.1.

Punktsystem, experimentelle Feststellung 463.

Pyrargyrit, Darstellung 624.

, Nagybanya, Analyse 485. Pyrit, Krystallstruktur 463.

-, Bom Jesus das Meiras, Vork., Eigensch.

-, Candoglia, Vork. 388.

-, Monzoni, Krystallf. 404. -, Novi Seher, Krystallf. 480.

Pyrolusit, Calabona, Eigensch., Entsteh.

Pyromorphit, Wheatley Grube (Pennsylv.), Analyse 100.

Pyrophyllit 512.

Pyroxen, Candoglia, opt. Eigensch. 388. , Marienberg-Sternberg, Eigensch. 399.

Pyrrhit, Monte Somma, Vork. 105.

Quarz, Absorption u. Reflexion ultraroter Strahlen 415.

-, Darstellung 512. -, Dispersion 443.

-, Bom Jesus das Meiras, Vork., Krystallf. 592.

—, Klausenburg, Vork. 187. —, Madagaskar, Entstehung 638.

Quecksilber, Konstitution 546.

—, Picos de Europa, Vork. 199. — -bromid, Verh. gegen  $SO_2$  613.

-- jodid, Verh. gegen  $HgBr_2$  und  $SO_2$ 643.

Radium, Hokuto 620.

- - gehalt v. Uranerzen 432.

-strahlen, Einfluß a. d. Farben. 394. Ratanhinchlorid, Krystallf. 647.

- methylester Krystallf. 647.

Raumgitter, Verschiebung 174.

-, Kalkspat 448.

Reflexion ultraroter Strahlen 415. Reibung der Flüssigkeiten 102.

Reststrahlen im Kalkspat 414.

Reziproke Salzpaare 624.

Rhodiumalkalichlorosalze, Isomorphie mit

*Ir-*Verb. 636. Rhodochrosit, Rosetto, Analyse 207.

Rhodonit, Porto ferrajo, Analyse 392. Riebeckitgranit, Gloggnitz, Vork. 406. Röntgenogrammetrie, Apparatur 59.

Röntgenstrahleninterferenz, Modell 458. Roscoelith, opt. Eigensch. 243 Anm.

Rubidiumrhodanid, Mischkryst. mit KCyS, Fließdruck 644.

Rubin, Einw. d. Kathodenstrahlen 397. Rutil in Krystallglasuren 547.

### 8.

Salmiak, piezooptisches Verh. 195. Salzhydrate, Verwitterung 644. Salzton, roter, Zusammensetzung 647. Samsonit, Morphologie 493.

Sande, Tarimbecken, Zusammensetzung

Sapphir, Verh. geg. Kathodenstrahlen 397.

-, Ceylon, Lichtkreise 525.

Sapphirin, Madagaskar, Eigensch. 639. Scheelit, Hofmanns Steinbruch (Pennsylv.),

Analyse 400.

Schlacken, Rhodonit, Porto ferrajo, Analyse 392. Schmelzbarkeit isomorpher Salzgemische

644. Schmelzen v. Kohlenstoff 430, 431.

Schmelzpunkt v. Tantal 434.

Schmelzversuche an Bisilikaten 508. Schmelzwärme v. Kolloiden 422.

Schwarmtheorie d. anisotropen Flüssig-

keiten 417. Schwefel, binares System S-Te 615.

-, Hosszúvölgy, Vork. 187.

-, Nebida, Vork., Krystalif. 203.

Vulkano, Eigensch. Vork. 393. -- -eisen, Mischkrystalle mit Eisen 648.

Schwefelige Säure, Verh. geg. HgBr2 u.  $HqJ_2$  613.

Schwerspat, Freiberg, Krystallf. 531.

Scyllit, Krystallf. 629.

Selbstleuchtende Farben u. Glasuren 517. Selen, Spannungseffekt 426.

-, Ursache d. Lichtempfindlichkeit 426. Vorkommen im Metahewettit 213.

, Vorkommen in Movement in Hovenen. , Tellur, metallograph. u. photochemische Unters. 511.

Serpentin, Wassergehalt 616.

-, Cornwail (Pennsylv.), Analyse 99.

-, Easton (Pennsylv.), Analyse 99.

, Edwards Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 99.

Silber, Anderung durch Bearbeitung 625. - - Goldlegierungen 642.

 - bromid, ternäres System AgBr—AgCl -AgJ 527.

--cyanid, Mischkrystalle mit KCy u. Na Cy 617.

-salze, Verh. zu Maucherit 433. Silikate, Best. v. FeO 609.

hydrothermale 544.

-, Konstitution 538.

-, Krystallisationsgeschwindigkeit 618.

--.-vermögen 648.

-, Thermochemie 508, 614. Wasserbestimmung 616.

Silikatmineralien, Wasserbestimmung 619. --- -schmelzen, Bestimm. d. Viskosität 397.

-, Gleichgewicht 398.

Silikatschmelzlösungen, Daten zur Kenntnis

Sismondin, Champ de Praz, Analyse 205. Skapolith, chem. Zusammens. 238.

-, Enterprise, Analyse 240.

-, Haliburton, Analyse 240. -, Laurinkari, Analyse 240.

-, Pargas, Analyse 240.

-, Vesuv, Analyse 240.

Skolezit, Hegeberg, Eigensch. 408.

Skolopsit, mikrochem. Unters. 197. Sonnenstein, Twedestrand, Lichtkreise 525.

Spannungseffekt am Selen u. Antimonit 426. Spektroskopische Messungen m. d. Goniometer 450.

Spektrum, Dispersion u. Absorption in Chrom u. Mangan 449. Sphären, Krystallisation zw. zwei S. 473.

Sphärosiderite, Radnitz-Břaz, Analyse 398. Spodiosit, Eigensch. d. künstl. 80.

Spodumen, Darstellung 617.

-, Schmelztemperatur 610.

-, Bom Jesus das Meiras, Vork. Eigensch. 600.

Steinsalz, Einw. d. Kathodenstrahlen 397. -, opt. Temperatur-Koeffizient 414.

-, Ursache d. Färbung 402.

-, Veränderung d. Brechungsexponenten m. d. Temperatur 413.

Stereographisches Netz als Diagramm d. Kugel 46.

Stereographische Projektion 474.

Stereo-Pentit-Hexit-Theorie d. Silikate 538. Sternsapphir, Lichtkreise 525.

Stilbit, Mc. Kinneys Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 98.

, Rockhill (Pennsylv.), Analyse 98.

Strahlen, ultrarote, Absorption u. Reflexion 445.

Struktur großer Krystalltropfen 421.

- u. Molekularvolumen 624.

-, Leuzit 390.

-störungen bei flüss. Pseudokrystallen 421.

Struthsche Formel zur Altersbestimmung d. Gesteine 105.

Succinanil, Krystallf. 378.

--bromimid, Krystallf. 374.

--- chlorimid, Krystallf. 373.

-- jodimid, Krystallf. 375.

Sulfantimonite, Darstellung 621. -- arsenite, Darstellung 621.

Sulfate, Sonnenburg-Tunnel, Vork., Eigenschaften 390.

Sylvin, Einw. v. Kathodenstrahlen 397.

-, opt. Temperaturkoëffizient 414.

Veränderung d. Brechungsindex m. d. Temperatur 413.

Symmetrie, Bez. z. Wachstumsgeschwindigkeit 267.

--lehre, Ableitung einer Grundformel 144. Synthese v. Wulfenit 332.

Szcejbelyit, Vaskö, Vork. 181.

Szomolnokit, Eigensch., chem. Verh. 128.

Tantal, Schmelzpunkt 431.

Tellur, binares System Te-S, Te-J 615. metallogr. u. photochem. Unters. v.

Te-Se 511.

-- jodid TeJ4 615.

Tellurnitrat, basisches, Krystallf. 645. --- sulfonsaures Baryum, Krystallf. 615.

Temiskamit = Maucherit 486.

Temperatur, Abhängigkeit d. Wärmeleitfähigkeit 410.

-- koeffizient, optischer 414.

--- schwankungen, Einfl. auf d. Krystallbildung 264.

Ternäre Mischkrystalle 623.

Ternares System CdCl2—KCl—NaCl 535.

 $\begin{array}{lll} -- & CaO - Al_2O_3 - SiO_2 & 508. \\ -- & AgCl - AgBr - AgJ & 527. \\ -- & PbCl_2 - PbBr_2 - PbJ_2 & 527. \end{array}$ 

Tetraäthylbernsteinsäureanhydrid, Krystallf. 363.

— — — — dinitril, Krystallf. 358. — — — -imid, Krystallf. 371.

--- methylbernsteinsäure, Krystallf. 352.

— — — -anil, Krystallf. 382. — — — -bromimid, Krystallf. 376.

— — — — -chlorimid, Krystallf. 375.

— — — -dinitril, Krystallf. 357. \_\_ \_ \_ - imid, Krystallf. 368.

Tetraëdrit, Rozsnyó, Vork. 582. Tetranickeltriarsenid, Vork., Eigensch., Verh. geg. Silbersalze 433.

Tetraphenylblei, Isomorphie mit T.-Sn,

T.-Si 641. 641.

-zinn, Isomorphie mit T.-Pb, T.-Si 641. Thalliumborsäuresalz  $Tl_2H_{10}B_{12}O_{24}$ , Krystallf. 232.

Thermochemie, Kieselsäure u. Silikate 644. -, Silikate 508.

Thermoëlektrische Kräfte beim Übergang fest-flüssig 422.

Thomsonit, Eulenberg, Krystallf. 405.

-, Neubauerberg, Eigensch., Analyse 409. -, New Jersey, Analyse 76.

Thorianit, Ceylon, Analyse 196. Thorium, Nachweis u. Bestimmung 509. Thulit, Leipersville, Analyse 98.

Tigerauge, Lichtkreise 525. Titaneisen, Frankenberg 522.

Titanit, Bom Jesus das Meiras, Vork., Eigensch. 604.

-, Candoglia, Krystallf. 889.

, Frankenberg 522.

Tolylisosuccinaminosäureäthylester, Krystallf. 110.

Ton, neuer, Analyse 400.

Topas, Bom Jesus das Meiras, Vork., Krystallf. 600.

-, Elba, Krystallf. 407.

-, Epprechtstein, Krystallf. 469.

, Minas Geraes, Wassergehalt 616. Topfstein, Zöptau, Analyse 403.

Topische Parameter u. Stereo-hexit-pentittheorie 587.

Totalreflektometer, Glasvolikugeln dazu

-, Hilfsvorrichtung zum Justieren 275.

Totalreflektometer, Kondensor 277.

-, Krystallträger 273.

Totalreflektometrische Messungen m. d. Goniometer 451.

Trachydolerite, Langer Berg 526.

Tremolit, Lee (Mass.), opt. Konstanten 2.

-, Oakford (Pennsylv.), Analyse 97. , Puseys Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 97.

-, Richville, opt. Konstanten 2.

Triammoniumsulfat, Deformation 529. Tricalciumsilikat  $3 CaO . SiO_2$ , Darstell. 509.

Trikaliumsulfat, Deformation 529.

Trimethylbernsteinsäure, Krystallf. 354.

— — -- anil, Krystallf. 384. — — -- imid, Krystallf. 368.

Triphenylamin, Isomorphie mit (C6H5)3 As u.  $(C_6H_5)_3P$  644.

-arsin, Isomorphie mit  $(C_6H_5)_3N$  u.  $(C_6H_5)_3P$  641.

-phosphin, Isomorphie mit  $(C_6H_5)_3N$  u.  $(C_6H_5)_3P$  644.

Triplit, Königswart, Zers.-Prod. 408.

Tryptophol, Krystallf. 625.

Tschewkinit, Madagaskar, Eigensch., Analyse 639.

Turgit, Glendon Easton (Pennsylv.), Analyse 400.

-, Rossetto, Vork., Eigensch., Analyse 206. Turmalin, Absorption u. Reflexion 445.

-, Andreasberg, Wassergehalt 646. -, Avondale (Pennsylv.), Analyse 98.

-, Balls Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 98. -, Bom Jesus das Meiras, Vork., Eigenschaften 600.

Brasilien, Wassergehalt 616.
Ebersdorf, Krystallf. 410.

-, Rocca Pietra, Vork. 524.

Ultrarote Strahlen, Adsorption u. Reflexion 415.

— —, Dispersion d. Quarz 413.

- -, Veränderung d. Brechungsexponenten 413.

Umwandlungstemperatur v. Ammonnitrat

Uran, Altersbest. d. Urangehalt 405.

Uranerze, Radiumgehalt 432. Ussingit, Vork., Krystallf., Eigensch. 420.

Valenztheorie, Anwendung 631. Venasquit, Venasque, Analyse 205. Vermiculit, Lenni (Pennsylv.), Analyse 99. Verschiebung der Raumgitter 474. Verwitterung, Einfluß d. Krystallgröße 641.

von Gneiß 547.
v. Salzhydraten 644. Vesuvian, Wassergehalt 616.

Г —, Tiriolo, Krystallf. 408.

Vesuvian, Vesuv, Krystallf. 201. Vidinplatinchlorid, Krystallf. 543. Viskosität, Best. b. Silikatschmelzen 397. Voltaëffekt bei Krystallen 423. Voltait, Vork., Darst., Eigensch. 427. Volumenänderung der Krystalle beim Schmelzen 621.

#### W.

Wachstum kugelförmiger Krystalle 444; d. Krystalle 267. Wage, neue Jolly'sche 75. -, neue zur spez.-Gew.-Best. 75. Wärmeausdehnung d. Krystalle Schmelzen 621. Wärmeleitfähigkeit, Abhängigkeit v. d. Temperatur 410. - bei tiefer Temperatur 411. Wasser: Best. in Mineralien u. Gesteinen

-, Verhalten unter Druck 619. Wernerit, Mineral Spring (Pennsylv.), Analyse 97.

-, Vanartsdaler Steinbruch (Pennsylv.), Analyse 97.

Whewellit, Dux, Krystallf. 191. Widerstand zw. Metall u. Krystall 423. Widmanstätten'sche Struktur a. Meteoreisen 403. Wollastonit, Darst. 523. -, Krystallis.-Geschwindigk. 619. Wulfenit, Darstellung 332.

Xenotim, Bom Jesus das Meiras, Eigensch. 569.

Z.

Zeagonit, mikrochem. Unters. 198. Zeolithe, Hegeberg, Vork. 407.

—, Jucbach (Ung.), Vork. 484. Zeophyllit, Hegeberg, Eigensch. 407. Zimmtsäure, Isomerie 505. -, Umwandlungen 505. Zinkblende, Struktur 568. -, Nürschan, Krystallf. 166. Zinksilikat in Krystallglasuren 517. Zinkspat, Calabona, Analyse 402. -, Nebida, Krystallf. 203. Zinkwolframat, Leuchtvermögen 517. Zinnwaldit, Konstitution 584. Zirkon, Candeglia, Krystallf. 389. -, Roccapietra 522. Zoisit, Bath Spring (Pennsylv.), Analyse 98. Zustandsdiagramm v. AgJ 514. Zweikreisgoniometer, neues 442.

## Berichtigungen.

#### Zu Band 52:

Seite 423, Zeile 44 v. u. lies \*77° 5' statt \*77° 6'.

- > > 6 > > 1,438 statt 4,83.
- > 430, > 24 > > (114): (114) statt (100): (114).
- > > 3 > >  $m\{110\}, k\{021\} \text{ statt } m\{021\}, k\{110\}.$

#### Zu Band 53:

Seite 266 muß die Formel von N-Dichlorbenzylidendiacetamid lauten:

$$C_6H_5$$
.  $CH < NCl$ .  $CO$ .  $CH_3$ .  $NCl$ .  $CO$ .  $CH_3$ .

267, Zeile 2 v. u. lies > und eine Axe nach der « statt > und eine nach der «.

#### Zu Band 54:

Seite 410, Zeile 3 v. o. lies >(5) 20, 1. sem. < statt >2. sem. <.

237, > 6 u. 5 v. u. lies >für den Winkel bc auf (040) « statt >für den Winkel bc auf (040) «.

Seite 362 u. 370 beschreibt A. Stefl das Anhydrid und Imid der h-symmetrischen Dimethyldiäthylbernsteinsäure als zwei Verbindungen, die eine ganz außerordentliche Ähnlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften zeigen. Es seien hier die wichtigsten Angaben wiederholt:

	Schmelz- punkt	Spez. Gew.		β	X	ψ	ω	Ebene der opt. Axen:
Anhy- drid:	98,5 - 990	1,189 (4)	0,5900:4:0,9756	91 291	3,8079	6,4541	6,2967	_{{040} im spitzen} Winkel β
Imid:	98°	1,189 (9)	0,5829:4:0,9773	94 32	3,7677	6,4639	6,3474	1 {040} im spitzen Winkel β

Da eine solche krystallographische Ähnlichkeit kaum an isomorphen Substanzen im strengsten Sinne zu finden ist, und nach den bisherigen Erfahrungen zwischen einem Imid und Anhydrid sehr unwahrscheinlich ist, habe ich auf Wunsch von Geheimrat v. Groth die Darstellung und Messung der fraglichen Substanzen wiederholt und dabei tatsächlich ein anderes Resultat als Stefl gefunden.

Nach Stefls Vorschriften wurden aus Hydrazinsulfat, Cyankalium und Methyläthylketon die beiden isomeren Nitrile der Dimethyldiäthylbernsteinsäure dargestellt und bis hierher alle Angaben Stefls bestätigt gefunden. Dagegen wurde bei dem Versuche, diese Nitrile unter den in der Dissertation angegebenen Bedingungen zu dem h-symmetrischen Anhydrid der in Rede stehenden Säure zu verseisen, niemals eine stickstofffreie Substanz erhalten, trotzdem die Nitrile 5 Tage lang, also länger als Stefl selbst angegeben hat, mit Alkali behandelt wurden. Nach dem Ansäuern und Ausäthern der Verseifungsslüssigkeit wurden zwar, wie beschrieben, aus dem Äther die würfeligen

Krystalle des vermeintlichen Anhydrids mit dem Schmelzp. 98—99° erhalten; aber sie gaben nach dem Schmelzen mit metallischem Kalium deutliche Berlinerblau-Reaktion, und ihr Stickstoffgehalt wurde quantitativ als der des Imids der Säure gefunden. Krystallographisch waren diese Krystalle mit denen von Stefl's Anhydrid und Imid identisch.

Nach diesem Befunde kann also behauptet werden: Die Verseifung der isomeren Dimethyldiäthylbernsteinsäurenitrile in alkalischer Lösung unter den von Stefl gegebenen Bedingungen führt nur bis zum h-symmetr. Imid, nicht zum Anhydrid jener Säure. Das Anhydrid ist daher zunächst aus der Literatur zu streichen.

Die Umwandlungsmethode des Anhydrid ins Imid hat damit nur die Bedeutung einer Umkrystallisierung oder Reinigung. Die bemerkenswerte Löslichkeit des Imids in Kalilauge (bei der Darstellung) und starkem wäßrigem Ammoniak beweist die saure Natur dieses Imids, wie sie häufig an Imiden zu finden ist.

Stefl scheint in der Annahme, unter allen Umständen bei der von ihm gewählten Verseifungsmethode ein Anhydrid zu erhalten, eine Prüfung auf Stickstoff an dem Reaktionsprodukt nicht angestellt zu haben. Seine Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes konnten ihm natürlich einen Fingerzeig für die Irrigkeit seiner Voraussetzung nicht geben, da jene Zahlen für Anhydrid und Imid nahezu gleich sein müssen.

### Belege:

- I. Messung von Stefl am »Anhydrid«.
- II. > > > Imid«.
- III. » Steinmetz am »Rohprodukt«. Dargestellt aus h-symmetr. Nitril durch 5 tägiges Kochen mit Kalilauge, Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Ausäthern.
- IV. Messung von Steinmetz am Rohprodukt, das aus heißer, konzentrierter Ammoniaklösung umkrystallisiert worden war, entsprechend der Imiddarstellung Stefls.

	I.	H.	III.	IV.
$(044):(0\overline{4}4) =$	88° 34'	88°40'	88° 29'	88° 30′
(044): (400) =	88 56	88 54	89 00	88 54
(444):(444) =	53 24	53 43	53 36	44000
$(\overline{4}44):(044) =$	50 53	50 50	54 48	54 6
$(410):(4\overline{1}0) =$	64 4			59 40

Der Habitus der Krystalle von III und IV war dem von Stefl beobachteten gleich. Ebene der opt. Axen  $\perp$  {040} im spitzen Winkel  $\beta$ .

Stickstoffbestimmungen:

Rohprodukt: 0,4098 g ergaben 7,8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 749 mm u, 48° = 7,75 % Dass. aus Äther umkryst.: 0,4357 g > 9,6 > > 724 > 48° = 7,74 % Alkohol > 0,4287 g > 8,5 > > 725 > 47° = 7,64 % Theoretischer Stickstoffgehalt von  $C_{10}H_{17}O_2N = 7,65$  %.

H. Steinmetz.

Seite 433, Zeile 5 v. o. lies »Mineralien« statt »Körpern«.

- » Anm. 1) lies »Edson S. Bastin« statt »Edsen E. Bastin«.
- > 441, Zeile 15 v. o. lies >Arsenschweselgruppe« statt >Schweselarsengruppe«.

# Mitteilung der Redaktion.

Bezugnehmend auf die 1887 erschienene Mitteilung an die Leser und Mitarbeiter der Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie (von welcher noch einzelne Exemplare auf Wunsch zur Verfügung stehen) bitten die Unterzeichneten, bei den zur Veröffentlichung bestimmten Zusendungen das Folgende zu beachten.

Die in deutscher Sprache eingehenden Manuskripte gelangen tunlichst in der Reihenfolge des Einlaufes zum Druck. Von englischen oder französischen Manuskripten kann auf Wunsch des Autors durch die Redaktion eine Übersetzung besorgt werden, doch bedingt dies natürlich eine Verzögerung des Druckes. Keine Aufnahme finden Abhandlungen, welche anderswo in deutscher Sprache erschienen sind oder erscheinen werden, sowie solche, welche den Charakter von »vorläufigen Mitteilungen« besitzen.

Das zu den Manuskripten benutzte Papier ist nur einseitig zu beschreiben.

Die Manuskripte sind gut leserlich zu schreiben (Maschinenschrift würde zur Druckerleichterung wesentlich beitragen). Auf die Anordnung von Tabellen, Formeln u. dergl. ist die größtmögliche Sorgfalt zu verwenden. Erhebliche Korrekturkosten, welche Änderungen in der Anordnung einzelner Teile des Satzes erfordern, fallen, wenn sie durch Undeutlichkeit des Manuskriptes verursacht werden, ebenso wie diejenigen größerer nachträglicher Einschaltungen, dem Autor zur Last. Als Symbole der Krystallformen dienen die Miller'schen mit der Reihenfolge der Axen nach Weiß. Die anzugebenden Winkel sind die der Normalen der Flächen. Zitate sind immer möglichst vollständig zu geben, d. h. außer dem Titel der betr. Zeitschrift Jahr- und Bandzahl, sowie die Seitenzahl, z. B. »Bull. soc. franç. d. min. Paris 1897, 20, 172«. Bei Arbeiten, welche seit dem Bestehen der »Zeitschrift« erschienen sind, ist stets auf den Auszug, z. B. »Ref. diese Zeitschr. 31, 73« hinzuweisen (in den Auszüg en dürfte das letztere Zitat überhaupt genügen).

Alle Figuren sind auf besonderen Blättern beizulegen, und zwar jede Figur auf einem eigenen Blatte. Die Zeichnungen sind mit feinem Bleistift auf glattem Papier auszuführen und sollen auch die benutzten Hilfslinien enthalten, da diese dem Lithographen die Kontrolle der Richtigkeit der Ausführung und der Orientierung der Kopie wesentlich erleichtern. Undeutliche Stellen der Zeichnung sind durch beigegebene Skizzen in größerem Maßstabe zu erklären. Figuren, welche in photographischer Wiedergabe zur Herstellung von Textklischees benutzt werden sollen, können (mit Ausnahme

der Buchstaben, welche jedenfalls nur mit Bleistift einzutragen sind) mit tiefschwarzer Tusche ausgezogen werden, doch ist darauf zu achten, daß die Randlinien der Krystallformen um etwa  $\frac{1}{3}$  feiner und die punktierten hinteren Kanten noch schwächer gehalten werden. Sind die Figuren in größerem Maßstabe ausgeführt, so müssen behufs der photographischen Verkleinerung natürlich alle Linien im Verhältnis stärker sein. »Auszügen« können Figuren nur ausnahmsweise beigegeben werden.

Die Autoren erhalten von ihren Originalmitteilungen 50 Sonderabzüge unentgeltlich, eine größere Zahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird gebeten, die Anzahl der gewünschten Sonderabzüge auf der ersten Seite des Manuskriptes zu vermerken und etwaige spätere Wünsche oder Anfragen wegen deren Zusendung an die Verlagsbuchhandlung Wilhelm Engelmann in Leipzig, Mittelstr. 2, zu richten.

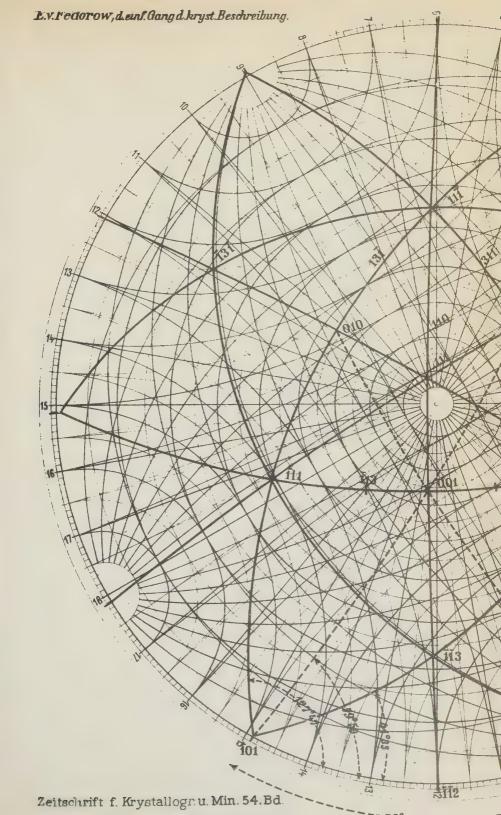
Die Korrekturen (zu deren richtiger Zusendung auf der ersten Seite des Manuskriptes genaue Adresse der Verf. anzugeben ist) sind spätestens innerhalb drei bis vier Tagen nach Empfang von dem Autor zu erledigen und (ohne Manuskript) an Prof. Erich Kaiser in Gießen zurückzusenden, falls eine Berücksichtigung der Verbesserungen und Zusätze stattfinden soll.

Die zum Referat an die Redaktion eingesandten Sonderabzüge aus anderen Zeitschriften enthalten zuweilen keine Angaben, aus denen der Ort des Erscheinens ersichtlich ist. Behufs genauer Zitierung derselben in dem betreffenden Auszuge wird gebeten, den Titel und Jahrgang, die Band- und Seitenzahl der Zeitschrift, in welcher sie veröffentlicht sind, auf den Abzügen anzugeben. Arbeiten, aus denen Tabellen u. dergl. im Auszuge wiederzugeben wären, sind womöglich in zwei Exemplaren einzusenden.

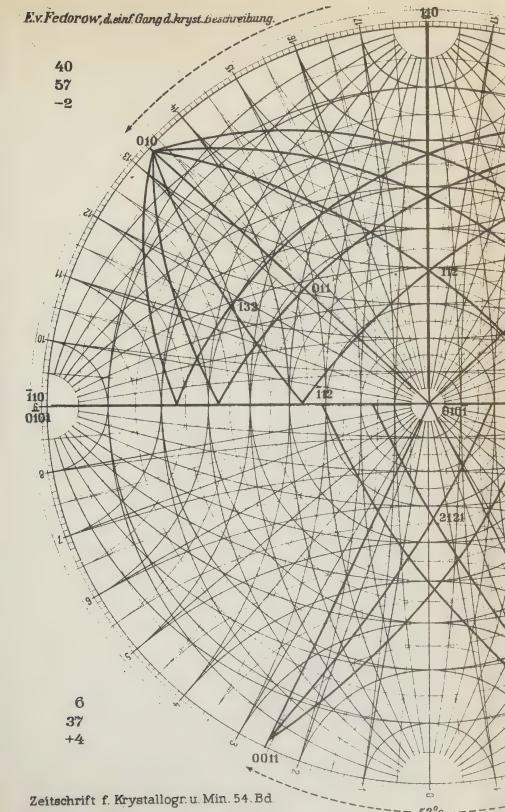
Zur Vervollständigung der am Schlusse jedes Bandes erfolgenden Anzeige neu erschienener selbständiger Literatur wird um die Übersendung der betr. Werke, Broschüren usw. an Prof. Kaiser in Gießen gebeten.

München 6, Brieffach. Gießen (Hessen). Prof. P. Groth.
Prof. Erich Kaiser.

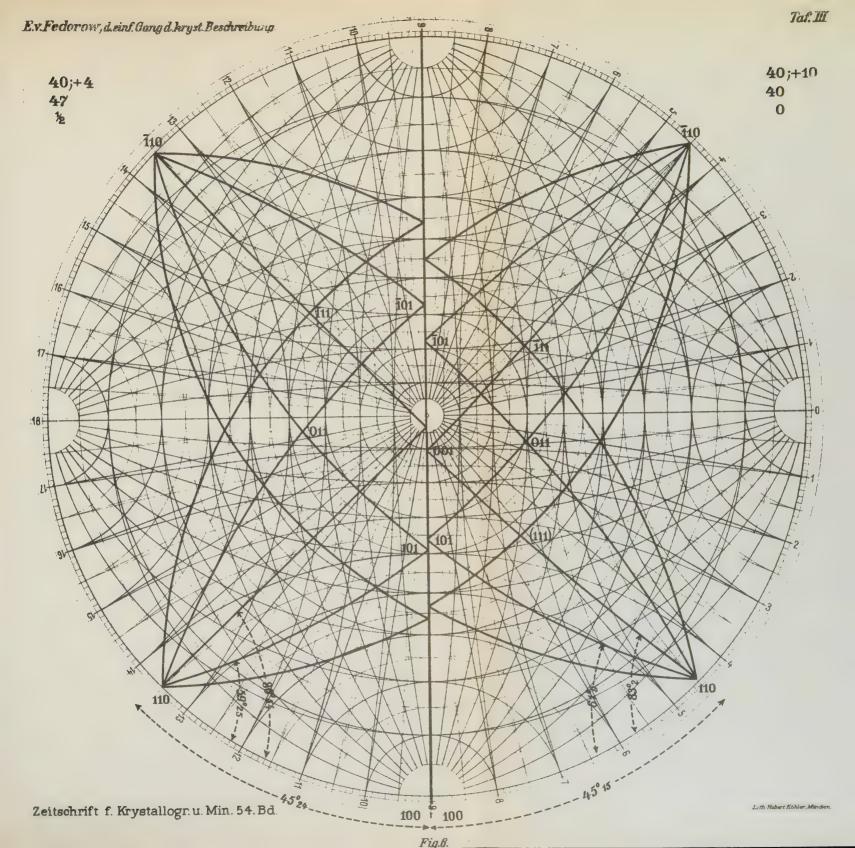




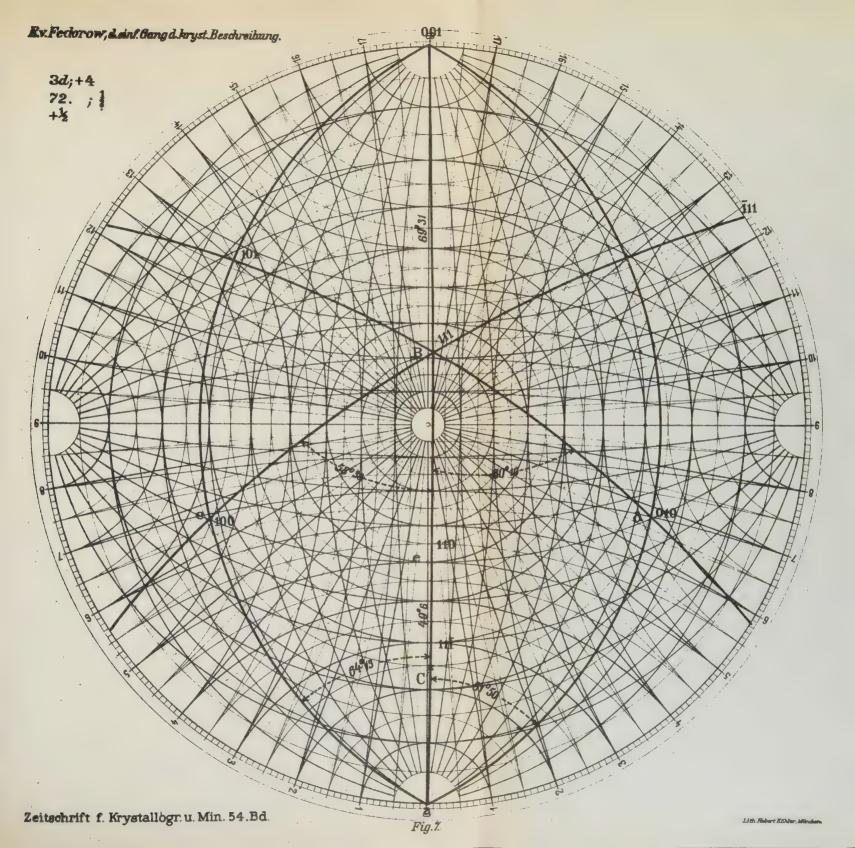




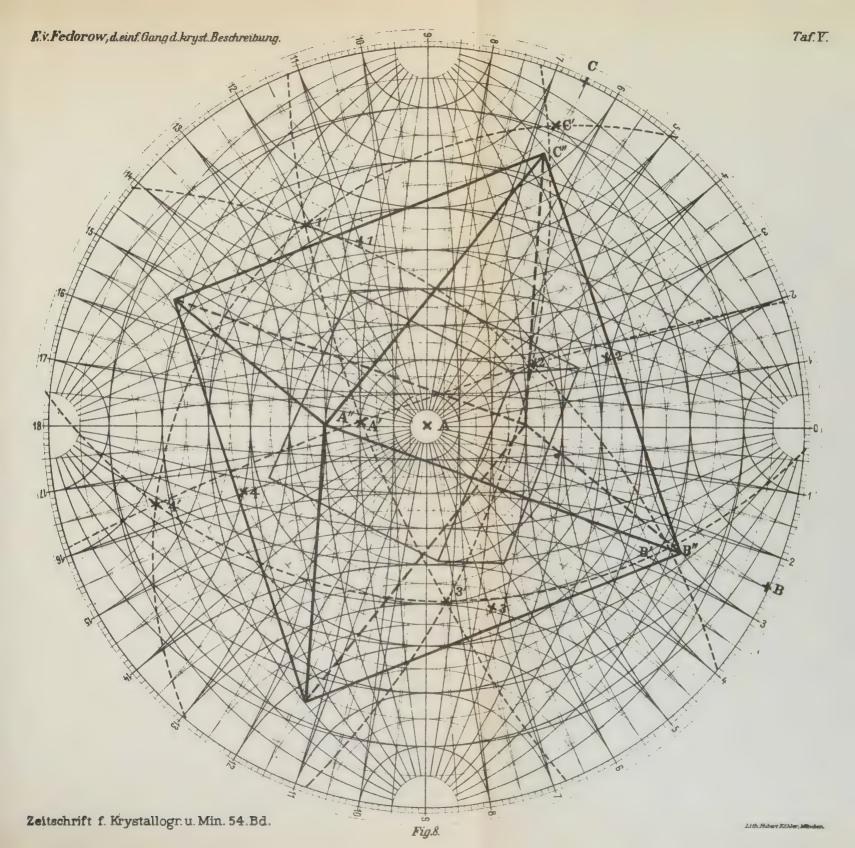




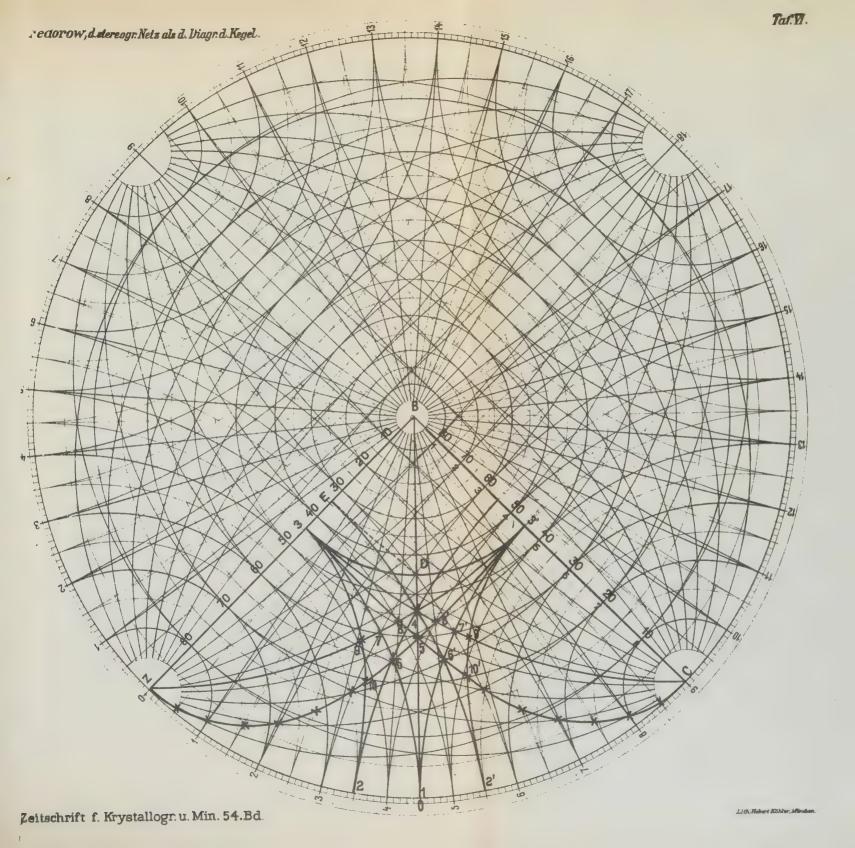




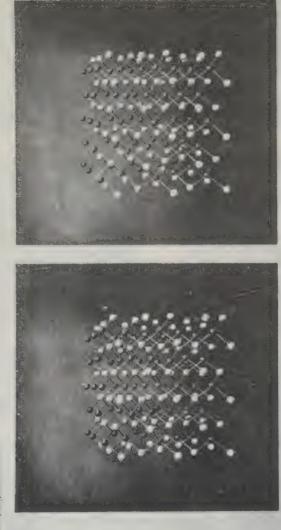












Zeitschrift f. Krystallogr u. Min. 54. Bd.

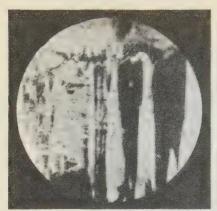


Fig. 1.  $\times$  50.



Fig. 2. . 17.



Fig. 3. × 34.



Fig. 4. × 30.

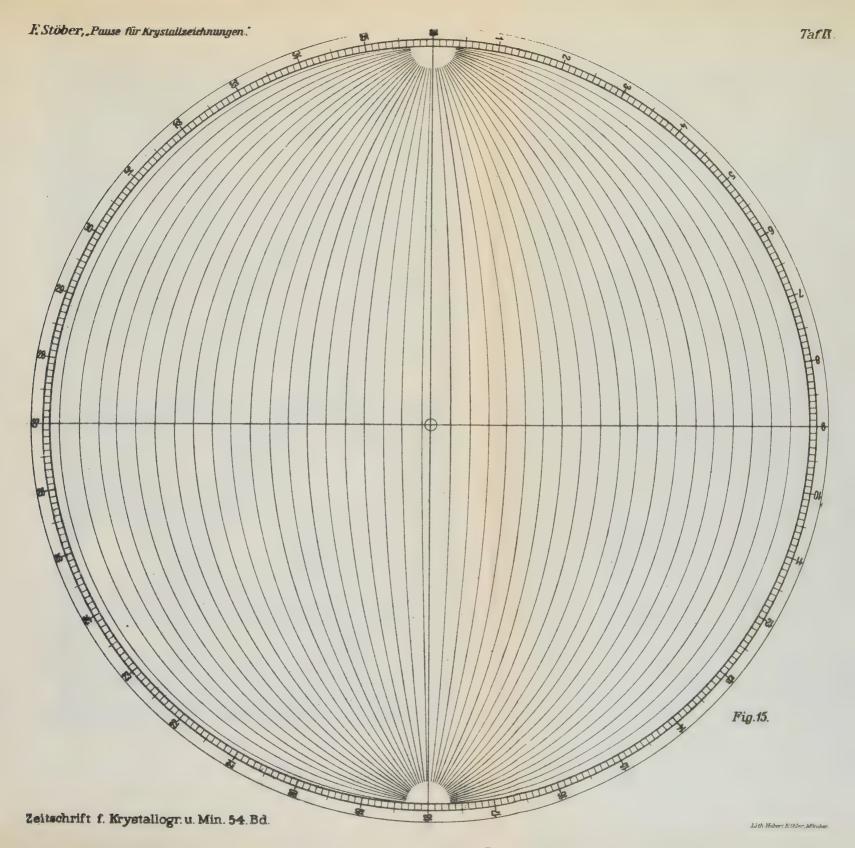


Fig. 5.  $\times$  55.

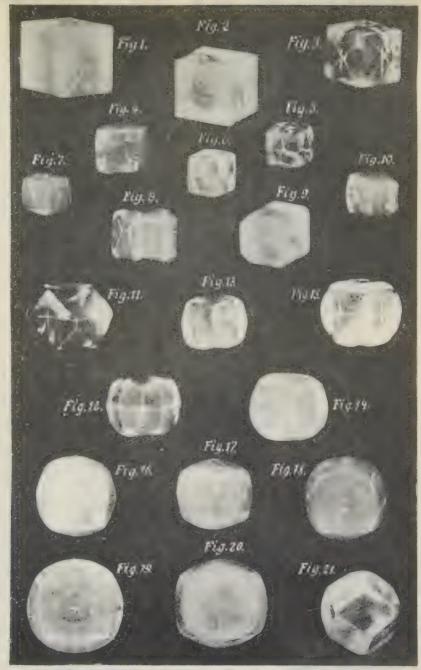


Fig. 6.  $\times$  50.

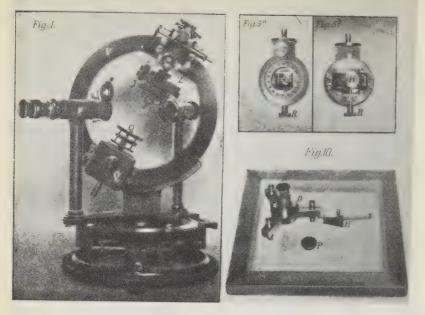
Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 54. Bd.

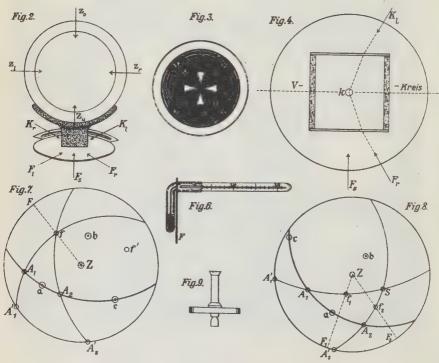






Zeitschrift f. Krystallognu. Min. 54. Bd





Zeitschrift f. Krystallogr. u. Min. 54. Bd.

